PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1934 — Redaktionsschluß für Nr. 13 am 14. Juni 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Scheffers, Messung von Dipolmomenten nach der Molekularstrahlmethode. S. 425.

F. Hoffmann und C. Tingwaldt, Der Erstarrungspunkt von Platin. S. 434.

R. O. Herzog und H. Kudar, Zur kinetischen Theorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten. S. 437.

R. O. Herzog, H. Kudar und E. Paersch, Elektrostatischer Viskositätseffekt bei Flüssigkeiten. S. 446

M. Trautz und H. Ader, Über die Abhängigkeit des „Dampfdruckes" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes. S. 446.

L. Bergmann, Zur Frage der Konstanz der Selensperrschicht-Photozellen. S. 450.

B. Pavlík, Über das stimmgabelgesteuerte Magnetron. S. 452.

E. Rüchardt, Ein einfaches Verfahren zur Erzeugung achromatischer Interferenzen mit weißem Licht. S. 453.

Berichtigung. S. 454.

Besprechungen:

A. Busemann, Der Wärme- und Stoffaustausch, dargestellt im Mollierschen Zustandsdiagramm für Zweistoffgemische. S. 455.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 59. Eisen. Teil A. S. 455.

W. R. Hamiltons Abhandlungen zur Strahlenoptik. S. 455.

L. B. Loeb und A. S. Adams, The development of physical thought, a survey course of modern physics. S. 456.

K. Sautner, Beitrag zur Kenntnis des Systems Kupfer-Silizium. S. 456.

Nachrichten. S. 456.

ABHANDLUNGEN.

Messung von Dipolmomenten nach der Molekularstrahlmethode.

Von H. Scheffers.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

Elektrische Dipolmomente sind bereits mehrfach mit der Molekularstrahlmethode nachgewiesen worden; bei organischen Molekülen wurden solche Untersuchungen von Estermann[1]) und Wohlwill[2]), bei anorganischen binären Salzen von Wrede[3]) angestellt. Die Arbeiten von Estermann und Wrede sind jedoch nur qualitativer Natur; die Arbeit von Wohlwill beansprucht eine Messung darzustellen, doch ist das Resultat zweifelhaft wegen der Verwendung der Rabi-Anordnung für das elektrische Feld. Deren Unbrauchbarkeit für genauere Messungen bei großem Eintrittswinkel des Strahles ist bereits früher für den analogen magnetischen Fall eingehend gezeigt worden[4]), und man kann die damals gezogenen Schlüsse sinngemäß übertragen. In der Tat weicht denn auch Wohlwills Momentwert in dem danach zu erwartenden Sinne von den nach anderen Methoden gewonnenen Werten ab.

Wrede schätzt in seiner erwähnten Arbeit das elektrische Moment z. B. von KJ auf einige 10^{-17} C.G.S.E., in Übereinstimmung mit einer früheren theoretischen Arbeit von Born und Heisenberg[1]). Dies Resultat erscheint sonderbar, weil die nach anderen Methoden erhaltenen Momentwerte anderer Moleküle bekanntlich immer die Größenordnung 10^{-18} C.G.S.E. oder weniger besitzen. Aus diesem Grunde und weil der hier zu führende Nachweis der Brauchbarkeit der Molekularstrahlmethode für quantitative Messung von Dipolmomenten eine genaue Messung der Intensität der Strahlen zur Voraussetzung hat, habe ich die binären Salze KJ, KCl und NaJ untersucht. Es ließ sich nämlich durch Vorversuche leicht zeigen, daß die schon öfters erfolgreich zur Intensitätsmessung verwandte Methode von Langmuir und Taylor der Ionisation von Alkalidämpfen am glühenden Wolframdraht auch auf diese Salze anwendbar ist; es bilden sich hier — wenn man die Anschauungen von Langmuir zugrunde legt — wahrscheinlich Molekülionen, weil die Summe des Dissoziations- und des Ionisierungspotentials über der Austrittsarbeit auch des sauerstoffbeladenen Wolframs liegt.

1) J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **1**, 161, 1928; **2**, 287, 1929.
2) M. Wohlwill, Zeitschr. f. Phys. **80**, 67, 1933.
3) E. Wrede, Zeitschr. f. Phys. **44**, 261, 1927.
4) W. Meißner u. H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **34**, 48, 1933; **34**, 245, 1933.

1) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 407, 1924.

Apparatur.

Da ferner die Verdampfungstemperatur der erwähnten Salze bei etwa 1000 abs. liegt[1]), so ist nach dem Gesagten klar, daß für die Versuche dieselbe Apparatur verwendet werden konnte, die früher zur Bestimmung der magnetischen

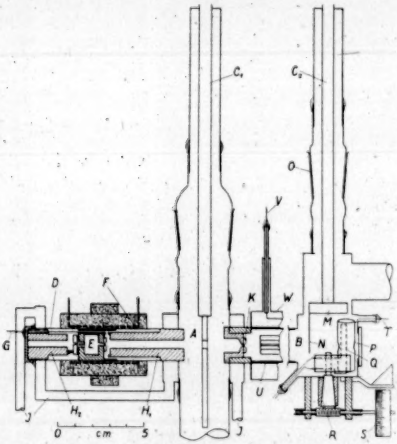


Abb. 1. Apparatur.

Momente von Kalium und Lithium diente und bereits eingehend beschrieben wurde[2]). Sie ist mit unwesentlichen Änderungen nochmals in Abb. 1 wiedergegeben und zeigt in ihrem linken Teil den Ofenraum mit Ofen und Kühler, in ihrem rechten Teil den Auffangraum mit dem Wolframdraht und umgebenden Zylinder, die beide von außen gedreht werden können. An Stelle des früheren „Magnetfeldrohres" zwischen beiden Teilen tritt aber jetzt ein Zylinderkondensator, parallel zu dessen Achse der Strahl verläuft, mit seinem Träger (Abb. 2). Das Trägerrohr, welches ein Loch zur Einführung des Hochspannungsdrahtes (V) besitzt, wird fest in ein Ansatzrohr U des linken Apparatteils eingeschoben. Im Träger sitzt der durch die Schrauben in die gewünschte Richtung einstellbare Zylinderkondensator mit den Radien von etwa 0,5 und 2,5 mm. Natürlich ist der Kondensator auf der einen Seite durchbrochen, und drei Hartgummistückchen halten den inneren (geerdeten) Teil des Kondensators fest eingeklemmt. Zwei auf den äußeren mit V verbundenen Kondensatorteil aufgezogene Hartgummiringe werden im Träger durch die erwähnten Schrauben festgehalten. An den Auffangeraum ist bei B eine (nicht gezeichnete) Glashülle eingesiegelt, die mit ihrem anderen Ende bei W aufgesiegelt wird und innerhalb deren sich also Kondensator und Träger befinden.

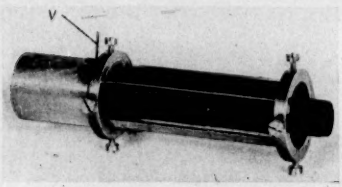


Abb. 2. Kondensator mit Träger.

Gang der Messungen.

Das Evakuieren der Apparatur, die Heizung, die genaue Temperaturbestimmung des Ofens (Fehler höchstens $2^0/_{00}$) und die Justierung der Spalte erfolgte auf die in den früheren Arbeiten beschriebene Weise, so daß auf sie verwiesen werden kann. Hier muß jedoch noch die Messung der Hochspannung besprochen werden. Die letztere wurde von einer gut konstanten Gleichspannung-Hochspannungsmaschine von etwa 10000 V geliefert, deren einer Pol geerdet und deren anderer Pol mit der Zuleitung V der im übrigen geerdeten Apparatur verbunden war. Zwischen V und Erde lägen hintereinander 10 Silkowid-Widerstände[1]) (Type L 5); das sind hochohmige (von je etwa $5 \cdot 10^5\,\Omega$) Drahtwiderstände, von denen nach Firmenangabe jeder eine Belastung von etwa 5 Watt aushalten sollte. Diese 10 Widerstände erwiesen sich als belastungsunabhängig, jedenfalls bis zu der hier vorliegenden Belastung von je etwa 2 Watt, und konnten einzeln genau ausgemessen werden (Summe der Widerstände $5{,}20 \cdot 10^6\,\Omega$). Der durch sie fließende Strom von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ A wurde mit einem Kompensationsapparat ermittelt, so daß sich die Spannung auf einige Promille genau bestimmen ließ. Durch die geringe Stromentnahme änderte sich die Spannung der Maschine nicht merklich.

Die Bestimmung des Strahlenganges im Kondensator geschah auf folgende Weise: Das Licht einer Quarzquecksilberbogenlampe ging durch ein Monochromatfilter und dann durch Ofen und Abbildespalt. Der Ofenspalt hatte dieselbe Breite wie bei den Hauptversuchen ($^2/_{100}$ mm), der Abbildespalt mußte zur Vermeidung zu sehr störender Beugungserscheinungen auf etwa 9fache Versuchsbreite ($= {}^{18}/_{100}$ mm)

1) Nach den Untersuchungen von Nernst und v. Wartenberg ist bei dieser Temperatur eine merkliche Dissoziation nicht vorhanden (vgl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 162 u. 568, 1921).

2) W. Meißner u. H. Scheffers, l. c.

1) Geliefert von den Wego-Werken, Freiburg i. Br.

geöffnet werden, natürlich symmetrisch von seiner Mitte aus. Auf die beiden Endflächen des Kondensators wurden Stückchen einer photographischen Platte (Agfa Normal) aufgeklebt. Es konnte so photographisch der Strahlengang relativ zum Kondensator festgelegt werden, wenn man noch durch eine schwache diffuse

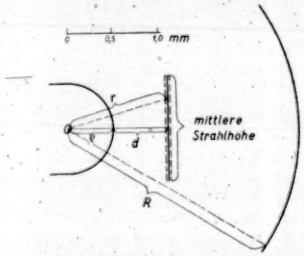


Abb. 3. Strahlverlauf im Kondensator.

Belichtung für eine Abbildung der Kondensatorkontur sorgte. Der Zentralstrahl bildete sich scharf und deutlich ab, und die noch immer auftretenden Beugungsbilder lagen so, daß sie die Ausmessung nicht störten. Diese geschah unter einem Mikroskop, wobei auch zugleich die Radien des Kondensators genau ermittelt werden konnten. Solche Aufnahmen wurden zu Beginn und zum Schluß der Versuche gemacht, innerhalb der Fehlergrenzen der Ausmessung ergaben sich dabei dieselben Werte. Es fand sich (Abb. 3) für die Entfernung beim Strahleintritt in den Kondensator $d = 0{,}58$ mm, beim Strahlaustritt $d = 0{,}60$ mm. Wegen des geringen Unterschiedes darf man für d den Mittelwert ansetzen (0,59 mm). R und ϱ waren 2,54 mm bzw. 0,51 mm; für den mittleren Abstand r des Strahls von der Kondensatorachse darf man jedoch nicht $\varrho + d = 1{,}10$ mm setzen, sondern muß die mittlere Strahlhöhe (1,2 mm) berücksichtigen. Als mittleren Abstand erhält man dann $r = 1{,}15$ mm. Die geringe mittlere Strahlbreite ($\frac{4}{100}$ mm) ist in der Abbildung ebenfalls (gestrichelt) angegeben; d und r sind natürlich auf die Mitte bezogen. Die Unsicherheit dieser Werte ist etwa 1 Proz. Die Gesamtlänge des Kondensators betrug $l_1 = 9{,}89$ cm, die Entfernung des Kondensators vom Wolframfaden $l_2 = 4{,}04$ cm. Dieser wurde, wie in den früheren Versuchen, mit Sauerstoff beladen.

Bezüglich der Messung der Strahlintensität, d. h. des mit Elektrometer und hochohmigem Widerstand gemessenen Ionisationsstromes und der dabei erreichten Ablesegenauigkeit von etwa 1 Proz. kann ebenfalls auf die früheren Arbeiten Bezug genommen werden; es wurde stets mit derselben Elektrometerempfindlichkeit gearbeitet und für diese eine Eichkurve aufgenommen. Mit ihr wurden die beobachteten Skalenteile in die den Ionenströmen proportionalen Spannungen umgerechnet; in den späteren Abbildungen sind deshalb diese als Maß für die Intensität benutzt.

Weil die Messung des Dipolmoments, wie sich später zeigen wird, auf einen Vergleich der Intensitäten des vom Felde beeinflußten mit dem vom Felde nicht beeinflußten Strahles hinauskommt, wurden bei konstanter Ofentemperatur T immer abwechselnd Meßreihen mit und ohne Feld hintereinander aufgenommen. Nur solche Meßreihen mit Feld wurden für die Berechnungen verwertet, bei denen die beiden zugehörigen einschließenden Reihen ohne Feld in ihren Intensitäten um nicht mehr als etwa 2 Proz. verschieden waren. In den späteren Abbildungen sind deshalb die Messungen ohne Feld stets, die Messungen mit Feld oft als Mittelwerte mehrerer Meßreihen aufzufassen, denn es gelang öfters, die Temperatur während vieler Meßreihen sehr gut konstant zu halten. Weiter ist hier besonders wichtig, daß der Wolframfaden beim Anlegen der Spannung an den Apparat in genau derselben Stellung blieb wie vorher. Durch mikroskopische Beobachtung konnte man sich vergewissern, daß dies der Fall war.

Die Methode der Berechnung des Moments.

Die Berechnung des Dipolmoments μ aus den Molekularstrahlversuchen erfolgte nach von Stern entwickelten Gedankengängen, die in dem schönen Buch von R. Fraser[1]) eingehend wiedergegeben sind. Es möge daher hier eine kurze Wiederholung der Hauptpunkte genügen.

Wir betrachten das zweiatomige Molekül als starre Hantel mit dem elektrischen Moment μ (auf die Verschiebungspolarisation wird später eingegangen werden). Bei unseren Versuchen ist die Temperatur so hoch, daß wir mit klassischer Verteilung der thermischen Rotationsenergien E_r rechnen können. Durch die Rotation mittelt sich im feldfreien Raum das Moment weg. Die Anwesenheit eines Feldes $\mathfrak{E}$ stört jedoch die Rotationsbewegung. Bildet $\mathfrak{E}$ mit der Rotationsachse des Moleküls einen Winkel φ, so wirkt sich diese Störung $\left(\frac{\mu\mathfrak{E}}{E_r} \ll 1\right)$ so aus, daß in der Feldrichtung ein Moment von der Größe

$$\mu' = \frac{\mu^2}{4E_r}(3\cos^2\varphi - 1)\cdot\mathfrak{E} \qquad (1)$$

1) R. Fraser, Molecular Rays, Cambridge 1931, Ch. 6.

entsteht. Bei Fraser wird diese Formel durch eine einfache rein klassische Betrachtung gewonnen, man kann sie auch aus den von der Wellenmechanik gelieferten Formeln herleiten, wenn man in diesen die Quantenzahl n groß werden läßt[1]). Die Bedingung $\frac{\mu \mathfrak{E}}{E_r} \ll 1$ ist bei unseren Versuchen stets erfüllt. Im Zylinderkondensator geht der Strahl parallel zur Achse durch das Feld; die Kraftlinien und die Inhomogenität haben dieselbe Richtung, in welcher also auch μ' liegt. Bezeichnet man mit s die Richtung wachsender Feldstärken, d. h. zur Achse des Kondensators hin, so wirkt auf μ' die Kraft $\mathfrak{K}_s = \mu' \frac{d\mathfrak{E}}{ds} = m \frac{d^2 s}{dt^2}$ (m = Molekülmasse). Die Integration dieser Gleichung erfolgt wie im analogen magnetischen Falle und gibt, wenn $E_t = \frac{1}{2} m v^2$ die Translationsenergie, l_1 die Strecke im Feld (Kondensatorlänge) und l_2 die feldfreie Strecke bis zum Auffänger ist, für die Ablenkung

$$s = \frac{\mu'}{4 E_t} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{ds} \cdot l_1^2 \left(1 + \frac{2 l_2}{l_1}\right)$$

oder mit obigem Wert von μ' (Formel 1):

$$s = \frac{\mu^2}{16} \cdot \frac{3\cos^2\varphi - 1}{E_r E_t} \cdot \mathfrak{E}_s \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{ds} l_1^2 \left(1 + \frac{2 l_2}{l_1}\right) \quad (2)$$

$\mathfrak{E}_s \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ ergibt sich in der Entfernung r von der Kondensatorachse nach der Theorie des Zylinderkondensators zu $\left(\frac{V}{\ln\left(\frac{R}{\varrho}\right)}\right)^2 \cdot \frac{1}{r^3}$, wenn V die Potentialdifferenz, R und ϱ die Radien des Kondensators sind.

Die mit Momenten μ' parallel zur Feldrichtung versehenen Moleküle ($3\cos^2\varphi - 1 > 0$) werden also zur Kondensatorachse hin abgelenkt ($s > 0$), die mit antiparallelen ($3\cos^2\varphi - 1 < 0$) versehenen nach der entgegengesetzten Richtung ($s < 0$).

Speziell ist die Ablenkung eines Moleküls mit $E_r = E_t = k \cdot T$, $\varphi = 0$ gegeben durch den positiven Wert:

$$s_0 = \frac{\mu^2}{8} \cdot \mathfrak{E}_s \frac{d\mathfrak{E}}{ds} \frac{1}{k^2 T^2} \cdot l_1^2 \left(1 + \frac{2 l_2}{l_1}\right). \quad (3)$$

Es erweist sich nun als zweckmäßig, alle Ablenkungen s in Vielfachen von s_0 zu messen, d. h. den dimensionslosen Parameter:

$$\sigma = \frac{s}{s_0} = \frac{k^2 T^2}{2} \frac{3\dot{p}^2 - 1}{E_r E_t}. \quad (\cos\varphi = \dot{p})$$

einzuführen. Wenn man für E_r, E_t und φ die Verteilungsformeln der klassischen Theorie verwendet, kann man zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß σ einen Wert zwischen σ und $\sigma + d\sigma$ hat, gegeben ist durch $W(\sigma)\, d\sigma$, wo

$$W(\sigma) = \int_{p_1}^{p_2} d\dot{p} \int_0^{\infty} e^{-\frac{3\dot{p}^2 - 1}{2\sigma} y} \frac{3\dot{p}^2 - 1}{2\sigma^2 y} e^{-y} \cdot y\, dy.$$

Die Grenzen von $\dot{p}$ sind für negative σ ($3\dot{p}^2 - 1 < 0$) gegeben durch 0 und $\sqrt{\frac{1}{3}}$, für positive σ durch $\sqrt{\frac{1}{3}}$ und 1. Dieses Integral ist von Feyerabend für die praktisch in Frage kommenden σ-Werte

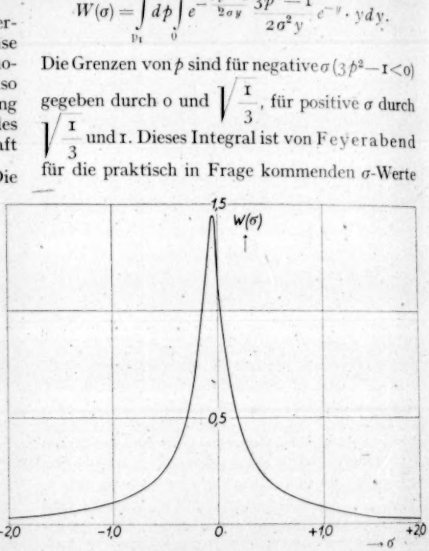


Abb. 4. Das Integral $W(\sigma)$.

numerisch und graphisch ausgewertet worden. Die Tabelle und die Abbildung findet man im Buch von Fraser, die Abbildung wird hier nochmals wiedergegeben (s. Abb. 4).

Denken wir uns jetzt die gemessenen Intensitäten J des Molekularstrahls nicht als Funktion von s, sondern von $\sigma = \frac{s}{s_0}$ aufgetragen, so liefert jeder Streifen des unbeeinflußten Strahls von der Intensität i_0 für eine Stelle $\sigma_1 = \frac{s_1}{s_0}$ im beeinflußten Strahl den Beitrag

$$i(\sigma_1) = i_0 \int_{\sigma=\sigma'}^{\sigma=\sigma''} W(\sigma) d\sigma \quad (4)$$

wo $\sigma' = \frac{s'}{s_0}$ und $\sigma'' = \frac{s''}{s_0}$ die Entfernungen von $\sigma_1 = \frac{s_1}{s_0}$ von den Grenzen des erwähnten Streifens sind; sie sind, falls die Ablenkung von i_0 nach $i(\sigma_1)$ im Sinne der positiven Richtung von s (d. h. von σ) erfolgt, positiv zu nehmen, andernfalls negativ. In der Praxis schematisiert man

1) Vgl. z. B. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 162ff.

zunächst die Intensitätsverteilung des unbeeinflußten Strahls durch ein Rechteck der konstanten Intensität J_0 und der Breite $2a$, d. h. im σ-Maßstab $\frac{2a}{s_0}$. Dann gibt die Anwendung obiger Formel für die Intensität des beeinflußten Strahls in der Mitte ($s_1 = 0$, $\sigma_1 = 0$):

$$J(0) = J_0 \int_{\sigma=-a/s_0}^{\sigma=+a/s_0} W(\sigma)\, d\sigma. \qquad (5)$$

Da $J(0)/J_0$ und a bekannt sind, erhält man mit Hilfe der Feyerabend-Kurve einen Annäherungswert für s_0. Dann unterteilt man die unbeeinflußte Kurve in Streifen konstanter Intensität und muß nun durch Probieren einen solchen Wert von s_0 ermitteln, daß die Anwendung von Formel (4) auf alle diese Streifen den gemessenen Wert $J(0) = \Sigma i(0)$ ergibt. Kennt man s_0, so kann man das Moment μ aus Formel (3) berechnen, da alle anderen Größen bekannt sind. Die mühsame Rechenarbeit kann man dadurch etwas erleichtern, daß man zunächst Abb. 4 in geeignet großem Maßstab entwirft und durch graphische Integration aus ihr

$$\int_{\sigma=-2}^{\sigma} W(\sigma)\, d\sigma = f(\sigma)$$

für genügend viele σ gewinnt; dann trägt man $f(\sigma)$ als Funktion von σ auf, und gewinnt jedes gewünschte Integral als Differenz zweier Kurvenwerte nach dem Muster

$$\int_{-\sigma'}^{+\sigma''} W(\sigma)\, d\sigma = f(\sigma'') - f(\sigma').$$

Für diese Arbeit wurde $f(\sigma)$ für 52 Argumentwerte σ im Bereich von $\sigma = -2$ bis $\sigma = +2$ gebildet, Werte von $|\sigma| > 2$ traten bei der Berechnung nicht auf.

Weil die Integrationen über die $W(\sigma)$-Kurve allgemeine Bedeutung besitzen, insofern als man sie bei allen Dipolmomentbestimmungen bei höheren Temperaturen brauchen wird, kann es von Nutzen sein, wenn ich die Ergebnisse meiner Integrationen hier wiedergebe. Sie sind mit einer Unsicherheit von wenigen Promille behaftet.

Tabelle I.

σ	$\int_{-2,0}^{\sigma} W(\sigma)\, d\sigma$	σ	$\int_{-2,0}^{\sigma} W(\sigma)\, d\sigma$	σ	$\int_{-2,0}^{\sigma} W(\sigma)\, d\sigma$	σ	$\int_{-2,0}^{\sigma} W(\sigma)\, d\sigma$
−2,00	0,0000	−0,30	0,205	+0,01	0,504	+0,35	0,699
−1,75	0,0085	−0,25	0,232	+0,03	0,525	+0,40	0,713
−1,50	0,0195	−0,20	0,265	+0,05	0,544	+0,45	0,725
−1,25	0,0340	−0,19	0,272	+0,07	0,561	+0,50	0,736
−1,00	0,0542	−0,17	0,288	+0,09	0,577	+0,60	0,758
−0,90	0,0647	−0,15	0,306	+0,11	0,592	+0,70	0,778
−0,80	0,0771	−0,13	0,326	+0,13	0,605	+0,80	0,781
−0,70	0,0920	−0,11	0,348	+0,15	0,617	+0,90	0,792
−0,60	0,110	−0,09	0,372	+0,17	0,629	+1,00	0,801
−0,50	0,134	−0,07	0,398	+0,19	0,639	+1,25	0,817
−0,45	0,148	−0,05	0,426	+0,20	0,644	+1,50	0,827
−0,40	0,164	−0,03	0,454	+0,25	0,665	+1,75	0,835
−0,35	0,183	−0,01	0,481	+0,30	0,684	+2,00	0,842

Ergebnisse der Messungen.

In den Abb. 5, 6, 7 sind einige der in der bereits geschilderten Weise durchgeführten Messungen dargestellt; es ist also jede der Kurven „ohne Feld" das Mittel aus mindestens 2 und jede der Kurven „mit Feld" das Mittel aus höchstens 2 Beobachtungsreihen. Im ganzen wurden 7 Kurvenpaare (je 2 bei KJ und NaJ, 3 bei KCl) gewonnen, von denen 3 hier abgebildet sind. Die Richtung zur Kondensatorachse ist nach dem oben Gesagten die Richtung des positiven s bzw. σ, sie weist also in den Abbildungen nach links. Die Abszisse s hat als Einheit einen Teil der mit dem Faden mitbewegten Trommel (Abb. 1) [1 Trommelteil = 0,001475 cm]. Die Ordinaten der Abbildungen sind den am Elektrometer gemessenen Spannungen, d. h. den Ionenströmen, proportional.

In Abb. 6 ist auch die Methode der Auswertung von s_0 angedeutet. Zunächst wird, wie in den früheren Arbeiten[1]), bei der Kurve „ohne Feld" das sich den Beobachtungen am besten anschließende Trapez eingezeichnet; die kleinen Abweichungen der Kurve von diesem im obersten Teil sind, wie früher bereits gezeigt und hier wieder bestätigt werden konnte, lediglich durch die endliche Fadenbreite bedingt und daher nur scheinbar. Die Mittellinie der oberen Trapezseite ($2b$) ist die Mittellinie $s = 0$. Ihr entsprechen die Intensitäten J_0 und $J(0)$. Die gestrichelten Linien deuten die Streifen „konstanter Intensität" an, in welche die Kurven zur Berechnung von s_0 zerlegt wurden. Die Rechnungen zeigten, daß eine Einteilung in 10–12 solcher Streifen genügte, um s_0 auf etwa 2 Proz.,

1) Vgl. W. Meißner u. H. Scheffers, l. c.

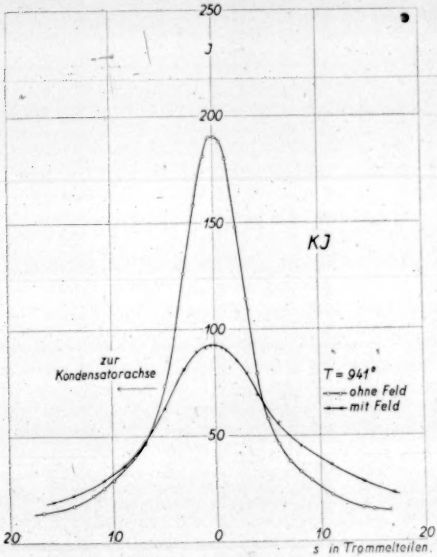


Abb. 5. Messungen bei KJ.

d. h. μ [vgl. Formel (3)] auf etwa 1 Proz. genau zu erhalten.

Bei den Messungen zeigte sich, daß erstens die erreichten Intensitäten stets viel geringer waren als diejenigen, die früher bei den Versuchen mit Kalium und Lithium beobachtet worden waren. Praktisch spielte dieser Umstand natürlich keine Rolle, weil es auf die Absolutwerte nicht ankommt und die Meßempfindlichkeit noch ausreichend war. Die Ursache ist vermutlich folgende: Damit Molekularstrahlen entstehen können, darf die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Ofen nicht wesentlich kleiner sein als die Breite des Ofenspaltes. Sie ist umgekehrt proportional dem Druck im Ofen und dem Quadrat des Moleküldurchmessers; da dieser bei Molekülen größer ist als bei Atomen, so muß man bei niedrigen Ofendrucken arbeiten, und die diesen proportionale Intensität ist entsprechend geringer. Auch das größere Molekulargewicht der Salze bedingt nach der Knudsenschen Ausströmungsformel eine Verringerung der Intensität.

Zweitens waren die von den gestreuten Molekülen herrührenden „Schwänze" hier etwas stärker als bei den erwähnten früheren Versuchen. Auch das kann seine Ursache in dem größeren Molekülquerschnitt haben; der größere Wirkungsquerschnitt wird die Ablenkung, d. h. Streuung der Moleküle begünstigen. Diese wird in der Nähe des Ofenspaltes am größten sein, und man könnte nach Sterns Vorgang[1]) daran denken, sie deshalb durch Anwendung eines „Vorspaltes" herabzudrücken. Die dadurch bedingte Komplikation der Apparatur und der Aufwand an weiteren Mitteln (dritte Pumpe usw.) hätte sich jedoch in diesem Falle nicht gelohnt; denn es zeigte sich bei der hier zur Anwendung gekommenen Berechnungsart von s_0, daß infolge der kleinen Ablenkungen die „Schwänze" das Resultat nur wenig ändern. Beispielsweise beeinflussen die letzten beiderseitigen bei der Rechnung noch mitberücksichtigten Schwanzstücke in Abb. 6 den Wert von s_0 noch um knapp 2 Proz., d. h. den Wert von μ um 1 Proz. Es kann also hier auch die Frage unerörtert bleiben, ob nicht Teile der Streustrahlung erst im Auffangeraum am glühenden Draht entstehen und daher nicht der Ablenkung durch das Feld unterliegen, eine Frage, die erst durch ziemlich komplizierte Untersuchungen zu klären wäre.

Aus den gewonnenen s_0-Werten berechnet sich das Moment μ, wenn man in Formel (3) die bereits angegebenen, für alle Versuche gleichen Daten

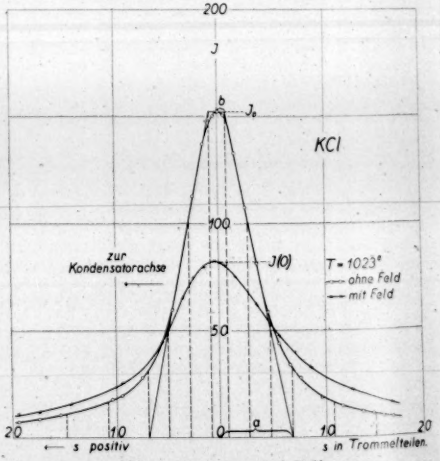


Abb. 6. Messungen bei KCl.

1) F. Knauer u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 53, 766, 1929.

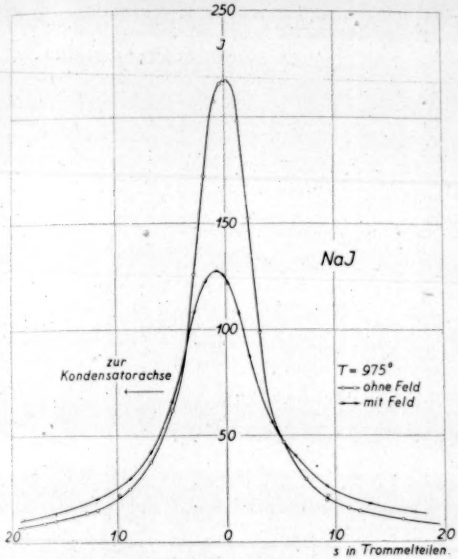


Abb. 7. Messungen bei NaJ.

einsetzt, zu

$$\mu = 546 \cdot \frac{T}{V} \cdot \sqrt{s_0} \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. C.G.S.E.}$$

Dabei ist s_0 in cm und die Spannung V in Volt einzusetzen. In der Tabelle II sind die Ergebnisse der Messungen eingetragen, die Werte der letzten Spalte werden erst im folgenden Abschnitt erklärt.

Man sieht, daß für dieselbe Substanz die Momentwerte um maximal etwa 3 Proz. voneinander abweichen. Die linear in das Resultat eingehenden Größen T, V, l_1, l_2 sind auf einige Promille genau, die mit der $\frac{3}{2}$-Potenz eingehende Größe r ist auf etwa 1 Proz. bekannt, doch ist zu bedenken, daß die einzelnen Moleküle wegen der endlichen Strahlhöhe verschiedene Ablenkungen erfahren und die früher erwähnte Mittelung der verschiedenen Entfernungen zu $r = 0{,}115$ cm eine nicht fehlerfreie Schematisierung darstellt. Immerhin wird man auch bei Berücksichtigung dieses Umstandes den gemittelten Absolutwerten eine Unsicherheit von weniger als 5 Proz. zuschreiben können.

Um allgemein zu überblicken, ob die gewonnenen Kurven den im vorigen Abschnitt entwickelten Forderungen der Theorie genügen, denken wir uns für einen Augenblick die unbeeinflußten Kurven durch symmetrisch zu $s = 0$ gelegene Rechtecke (Breite $2a$ und Höhe J_0) schematisiert. Im $\sigma = s/s_0$-Maßstab der Abszisse besitzt dann, wie sich aus Formel (4) leicht herleiten läßt, die Intensität des beeinflußten Strahls an der Stelle

Tabelle II.

Substanz	Temperatur T in Grad	V in Volt	s_0 in cm	μ in C.G.S.E.	μ_{mittel}	μ_{korr}
KJ	951	9812	0,01593	$6{,}68 \cdot 10^{-18}$	$6{,}78 \cdot 10^{-18}$	$6{,}8 \cdot 10^{-18}$
KJ	941	9911	0,0177	$6{,}89 \cdot 10^{-18}$		
KCl.....	1024	9828	0,01224	$6{,}29 \cdot 10^{-18}$	$6{,}38 \cdot 10^{-18}$	$6{,}3 \cdot 10^{-18}$
KCl.....	1023	9930	0,01313	$6{,}44 \cdot 10^{-18}$		
KCl.....	1023	9930	0,01298	$6{,}41 \cdot 10^{-18}$		
NaJ	975	10290	0,00973	$5{,}10 \cdot 10^{-18}$	$5{,}10 \cdot 10^{-18}$	$4{,}9 \cdot 10^{-18}$
NaJ	925	9604	0,00944	$5{,}11 \cdot 10^{-18}$		

$\sigma_1 = \frac{s_1}{s_0}$ den Wert

$$J(\sigma_1) = J_0 \int_{\sigma=\sigma_1-a/s_0}^{\sigma=\sigma_1+a/s_0} W(\sigma)\, d\sigma.$$

Da $W(\sigma)$ für $\sigma_m = -0{,}04$ ein scharfes Maximum hat (Abb. 4), so ist klar, daß für nicht sehr große a/s_0 das Integral und damit die vom Feld beeinflußte Kurve ihr Maximum bei $\sigma_1 = \sigma_m$ haben müßte, d. h. bei $s_1 = -0{,}04 \cdot s_0$; s_0 ist bei den hier vorliegenden Versuchen von der Größenordnung von etwa 10 Trommelteilen, das Maximum müßte also nur ganz wenig und in den Abbildungen kaum erkennbar rechts ($s < 0$) von $s = 0$ liegen. Ferner zeigt Abb. 4, daß $W(\sigma)$ für negative σ größer ist als für die entsprechenden positiven σ gleichen Betrages; dies besagt, daß die beeinflußten Kurven in unseren Abbildungen auf der rechten Seite ($\sigma < 0$) höhere Intensitäten aufweisen sollten als in den entsprechenden Punkten der linken Seite. Die erwähnte Eigenschaft von $W(\sigma)$, d. h. der stärkere Intensitätsabfall auf der positiven σ-Seite, beruht auf dem Umstand, daß das mittlere Moment $\bar{\mu}'$, d. h. die mittlere Ablenkung ($\bar{\sigma}$) der mit Momenten μ' parallel zur Feldrichtung versehenen Moleküle ($\sigma > 0$) größer sein muß als diejenige der Moleküle mit antiparallelen Momenten. Denn die makroskopische elektrische Polarisation (Moment pro cm³), welche aus dem Zusammenwirken aller Momente entsteht, ist stets positiv, die Dielektrizitätskonstante stets größer als eins.

Betrachten wir nun unsere Kurven, so sehen wir, daß zunächst bei allen die notwendige beiderseitige Ablenkung der Moleküle sich zeigt; bezüglich der Lage des Maximums und des Intensitätsverhältnisses der beiden Seiten entspricht hingegen nur die Kurve für KJ einigermaßen den obigen Forderungen, während schwach bei KCl und deutlich bei NaJ die beeinflußten Kurven ein wenig nach links in Richtung der positiven σ hin verschoben erscheinen. Das ist der Einfluß der Verschiebungspolarisation, welche wir jetzt behandeln müssen.

Einfluß der Verschiebungspolarisation.

Bisher wurde das Molekül als starre Hantel betrachtet. Das ist jedoch nicht exakt; denn durch die Elektronenverschiebung im Molekül entsteht bekanntlich ein zusätzliches und der Feldstärke $\mathfrak{E}$ proportionales Moment $\mathfrak{m} = \alpha \cdot \mathfrak{E}$ in der Feldrichtung. Die kleine hierdurch verursachte natürlich einseitige Ablenkung $\delta s\,(>0)$ erhält man, wenn man in den früheren Formeln statt μ' jetzt $\alpha \cdot \mathfrak{E}_s$ schreibt, zu

$$\delta s = \frac{\alpha}{4E_t} \cdot \mathfrak{E}_s \frac{d\mathfrak{E}}{ds} \cdot l_1^2 \left(1 + \frac{2l_2}{l_1}\right). \qquad (6)$$

Betrachtet man wie im analogen magnetischen Fall die Moleküle der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $\alpha\,(E_\alpha = k \cdot T)$, so ergibt sich

$$\delta s_\alpha = \frac{\alpha}{4kT} \cdot \mathfrak{E}_s \frac{d\mathfrak{E}}{ds} \cdot l_1^2 \left(1 + \frac{2l_2}{l_1}\right). \qquad (7)$$

Die Polarisierbarkeit α kann bekanntlich aus dem Brechungsindex der betreffenden Kristalle entnommen werden, doch wurde dieser Weg hier nicht eingeschlagen, weil es nicht sicher ist, ob die Polarisierbarkeit der Moleküle im festen Zustand dieselbe ist wie im Gaszustand. Da aber bei den meisten zweiatomigen Molekülen α klein ist gegen $\frac{\mu^2}{4E_r}$ [1], d. h. $\mathfrak{m}$ klein gegen μ' [vgl. Formel (1)], so erschien folgende Annäherungsbetrachtung gerechtfertigt:

Wir denken uns die Gesamtwirkung des Feldes in zwei Schritte zerlegt. Im ersten wirke nur die Verschiebungspolarisation; dadurch erhält die unbeeinflußte Kurve eine kleine Verschiebung nach den positiven s (bzw. σ) hin (Abb. 8). Als Betrag dieser Verschiebung nehmen wir die Entfernung Δ des Maximums der gemessenen feldbeeinflußten Kurve vom Punkte $s = -0{,}04 \cdot s_0$, wo das Maximum ohne Verschiebungspolarisation hätte liegen müssen (s_0 wird dabei den im vorigen Abschnitt geschilderten Auswertungen entnommen).

Man kann nun ableiten, daß (außer bei a) in erster Näherung eine durch Formel (6) bestimmte kleine einseitige Ablenkung sich so auswirkt, daß die ganze Kurve eine Verschiebung um das zugehörige δs_α [Formel (7)] erfährt. Wir dürfen also unser obiges Δ annähernd gleich δs_α setzen. Die erwähnte Ableitung läßt sich so bewerkstelligen, daß man die unbeeinflußte

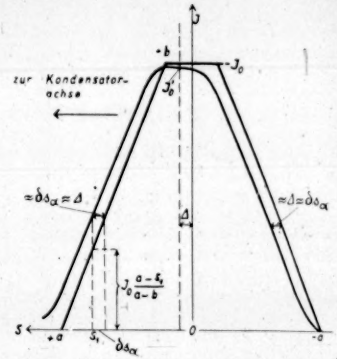


Abb. 8. Zum Einfluß der Verschiebungspolarisation.

Kurve durch ein Trapez (a, b, J_0) schematisiert (Abb. 8) und wie früher im analogen magnetischen Fall [1]), die entsprechenden Intensitätsformeln (aber für einseitige Ablenkung) aufstellt; für kleine δs_α ergibt der Vergleich der Intensitäten in erster Näherung die Behauptung. Im oberen Teil aber wirkt sich die Ablenkung in einer Intensitätsänderung aus, die man jetzt aus dem bekannten $\delta s_\alpha = \Delta$ in jedem Punkte s, speziell in $s = \Delta$, nach den Intensitätsformeln berechnen kann. Man erhält $J_0' (< J_0)$.

Im zweiten Schritt denken wir uns nun lediglich das starre Moment wirksam. Es bewirkt den Übergang von der verschobenen Kurve zur (in Abb. 8 nicht gezeichneten) gemessenen feldbeeinflußten Kurve. Wir müssen also, um die richtigen μ-Werte zu erhalten, in den früheren Rechnungen J_0 durch J_0' ersetzen, und auch für $J(0)$ nicht die Intensität der feldbeeinflußten Kurve bei $s = 0$, sondern bei $s = \Delta$ nehmen $[J'(0)]$. Im übrigen bleibt alles ungeändert, weil wir sahen, daß sonst in erster Näherung durch die kleine Verschiebungspolarisation die Form der ursprünglichen Kurve sich nicht ändert. Man sieht, daß [vgl. Formel (5)] die korrigierten s_0-Werte, also auch die μ-Werte, unter den früheren s_0 bzw. μ liegen müssen; denn es ist $\frac{J'(0)}{J_0'} > \frac{J(0)}{J_0}$, da natürlich $J_0' < J_0$ ist und $J'(0)$ und $J(0)$ nur sehr wenig voneinander verschieden sind.

Zur rechnerischen Durchführung der entwickelten Methode wurde für jede Substanz aus

1) Vgl. z. B. van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, S. 52.

1) Vgl. W. Meißner u. H. Scheffers, l. c.

allen Beobachtungen das mittlere a, b, Δ entnommen. Daraus ergeben sich die mittleren prozentischen Änderungen von J_0 und $J(o)$. Wenn man damit in die früheren Berechnungen von s_0 einging, so konnte man feststellen, wieweit durch diese Korrektion die s_0-Werte beeinflußt wurden. Folgende Tabelle soll die prozentuale Größe der Korrektionen illustrieren, wobei die von s_0 und μ auf ganze Prozente abgerundet wurden. Die Werte $\bar{\Delta}$ sind in Trommelteilen (1 Trommelteil = 0,001475 cm) angegeben.

Tabelle III.

Substanz	$\bar{\Delta} = \delta s \alpha$	$\Delta J(o)$	ΔJ_0	Δs_0	$\Delta \mu$
	in Tr.	in Proz.			
KJ	0,5	0	1,2	1	0
KCl	0,7	0	1,5	2	1
NaJ	0,9	1,5	3,3	8	4

Die noch innerhalb der Fehlergrenze liegende Kleinheit der Korrektion rechtfertigt die Art der Berechnung, obwohl sie nur eine grobe Annäherung darstellt. Eine genaue Berechnung des Einflusses, die sehr kompliziert wäre, hätte auch deshalb keinen Sinn, weil die maßgebende Verschiebung Δ (s. oben) klein und wegen des meist flachen Maximums der feldbeeinflußten Kurve nur ungenau feststellbar ist. Indem an den früher gewonnenen μ-Werten obige Änderungen angebracht wurden, erhielt man (abgerundet entsprechend der Genauigkeit) die endgültigen Werte der letzten Spalte in Tabelle II ($\mu_{kor.}$).

Daß die Verschiebung des Maximums der feldbeeinflußten Kurven wirklich auf der Verschiebungspolarisation beruht, konnte experimentell dadurch gezeigt werden, daß bei KCl auch einige Kurven bei niedrigerer Spannung (5600 V) aufgenommen wurden. Da nur (in bekanntem Verhältnis) die Spannung geändert war, konnte man durch Vergleich mit den Messungen bei den höheren Spannungen leicht berechnen, daß jetzt die Verschiebung nicht mehr merkbar sein sollte. Das war tatsächlich der Fall.

Aus den δs_α-Werten obiger Tabelle kann man ferner nach Gleichung (7) die Polarisationen α berechnen. Sie ergeben sich für KJ zu $8 \cdot 10^{-24}$, für KCl zu $11 \cdot 10^{-24}$ und für NaJ zu $14 \cdot 10^{-24}$ (cm³).

Diskussion der Resultate.

Die für die Momente μ erhaltenen Werte der Tabelle II zeigen, daß diese die Größenordnung besitzen, die sich fast immer auch für andere Moleküle nach den Methoden Debyes und seiner Schule ergeben hat, und nicht die seinerzeit von Wrede, Born und Heisenberg geschätzte[1]). Die theoretische Vorausberechnung der Absolutwerte stößt auf Schwierigkeiten, weil sie die genaue Berücksichtigung der gegenseitigen Deformation der Ionenhüllen erfordert, wie Debye bei anderen einfach gebauten anorganischen Molekülen, z. B. HCl zeigte[2]). Über die Relativwerte kann man nur so viel sagen, daß der kleinere Ionenradius des Cl gegenüber dem des J es wahrscheinlich mit bedingt, daß das KCl-Molekül ein kleineres Moment als das KJ-Molekül hat. Ähnliches gilt für den Vergleich der Momente von KJ und NaJ, das Na hat einen kleineren Ionenradius als K.

Was ferner die am Ende des vorigen Abschnitts angegebenen Werte der Polarisierbarkeiten α anbetrifft, so sind diese teilweise (z. B. bei NaJ) höher als die Werte, die man aus dem Brechungsindex der betreffenden Kristalle berechnet[3]). Bei der Unsicherheit unserer Berechnung des α, das hier ja nur die Rolle einer Korrektionsgröße spielt, möge es dahingestellt bleiben, ob tatsächlich vielleicht die Deformierbarkeit der Moleküle im Gaszustand größer ist als im Kristall.

Bezüglich einer genaueren Bestimmung der Dipolmomente μ mit Hilfe der Molekularstrahlmethode ist zu sagen, daß eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit durch geeignete Verbesserung (allerdings auch Komplikation) der Apparatur zweifellos möglich ist. Doch hätte das praktisch keinen Nutzen, weil das Auftreten der Verschiebungspolarisation eine weitere Unbekannte hineinbringt, deren exakte Mitberücksichtigung sehr schwierig ist. Die in dieser Arbeit erreichte Genauigkeit dürfte zeigen, daß die Molekularstrahlmethode den anderen Methoden der Momentbestimmung — deren Unsicherheit meist größer ist — mindestens ebenbürtig ist. Freilich steht ihrer allgemeinen Anwendbarkeit vorläufig noch entgegen, daß eine universelle exakte Intensitätsmessungsmethode für Molekularstrahlen noch nicht vorhanden ist.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung elektrischer Dipolmomente durch die Molekularstrahlmethode konnte so weit ausgebildet werden, daß die Momente von KJ, KCl und NaJ mit einer Unsicherheit von weniger als 5 Proz. erhalten wurden; die diesbezüglichen Werte sind $6{,}8 \cdot 10^{-18}$, $6{,}3 \cdot 10^{-18}$ und $4{,}9 \cdot 10^{-18}$ el.-stat. C.G.S.E.

Herrn Prof. Meißner danke ich für viele gute Ratschläge; durch verständnisvolle Mitarbeit hat Herr Techniker Langer die Untersuchung sehr gefördert.

1) Vgl. die in der Einleitung zitierten Arbeiten.
2) P. Debye, Polare Molekeln, S. 69ff., 1929.
3) Vgl. z. B. M. Born u. W. Heisenberg, l. c., S. 398.

(Eingegangen 9. Mai 1934.)

Der Erstarrungspunkt von Platin.

Von F. Hoffmann und C. Tingwaldt

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In der internationalen Temperaturskala werden die Temperaturen oberhalb des Goldschmelzpunktes (1063°) durch das Planck'sche Strahlungsgesetz in der Wien'schen Form bestimmt. Eine Temperatur t oberhalb 1063° wird in der Art gemessen, daß man die Schwächung ermittelt, welche die Helligkeit eines schwarzen Körpers der Temperatur t für eine bestimmte Wellenlänge $\lambda(\mu)$ auf die Helligkeit eines auf der Temperatur des Goldschmelzpunktes gehaltenen schwarzen Körpers reduziert. Bei fundamentalen Messungen bedient man sich des rotierenden Sektors, dessen Schwächung nicht selektiv und durch das geometrisch auszumessende Öffnungsverhältnis absolut bestimmbar ist. Ist D die Sektordurchlässigkeit, welche die gewünschte Helligkeitserniedrigung hervorbringt, so ergibt sich die Temperatur t nach der Beziehung

$$\ln D = \frac{14320}{\lambda}\left(\frac{1}{t+273} - \frac{1}{1336}\right).$$

Schon für Temperaturen, die einige hundert Grade oberhalb des Goldpunktes liegen, wird D sehr klein. Wenn man die Genauigkeit der Messungen nicht beeinträchtigen will, darf man den Sektorschlitz nicht kleiner als 2 bis 1° machen; man erreicht dann im Rot (0,65 μ) vom Goldpunkt aus 1677 bis 1805°. Der Platinpunkt (1773°) liegt in dem Gebiet, in dem der Sektor schon sehr sorgfältig hergestellt sein muß, wenn mit ihm das ganze Gebiet überdeckt werden soll. Sollen höhergelegene Temperaturen gemessen werden, so ist die Zurückführung auf den Goldpunkt mit einem rotierenden Sektor in einem Schritt nicht mehr möglich. Es ist dann notwendig, diese Reduktion in mindestens zwei Schritten auszuführen, indem man zunächst eine Schwächung von der zu messenden Temperatur auf eine geeignet gewählte Zwischentemperatur vornimmt und dann in einem zweiten Schritt diese Temperatur auf den Goldpunkt zurückführt. Für die Zwischentemperaturen wird man vorteilhaft oberhalb 1063° gelegene Fixpunkte wählen, deren Temperaturen durch Anschluß an den Goldpunkt ein für allemal genau bekannt sind, so daß der zweite Schritt, die Zurückführung auf den Goldpunkt, nicht mehr bei jeder Messung notwendig ist. Als Fixpunkte dieser Art eignen sich die Erstarrungspunkte der Edelmetalle Platin, Rhodium, Iridium. Im folgenden werden Versuche beschrieben, welche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR.) zur genauen Festlegung des Platinpunktes unter Benutzung des Goldpunktes als Ausgangstemperatur ausgeführt sind. Der Goldpunkt selbst wurde dabei nach der in der PTR. ausgearbeiteten Methode[1]) dargestellt durch die schwarze Strahlung, die aus einem kugelförmigen, in das geschmolzene Metall eintauchenden Hohlraum mit kleiner Öffnung austritt.

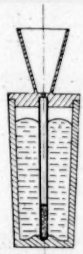


Abb. 1.

Die vorliegende Arbeit lehnt sich eng an eine Untersuchung an, die im Bureau of Standards (B. of St.) von Roeser, Caldwell und Wensel[2]) angestellt worden ist, und in der auch die Literatur über frühere Messungen mitgeteilt wird. Die bei diesen Versuchen verwendete Anordnung ist aus Abb. 1 zu erkennen. Das Platin wird in einem Tiegel aus reinem Thoroxyd geschmolzen. Ein enges Röhrchen aus Thoroxyd taucht in das Platin bis auf den Boden des Tiegels ein. Das Röhrchen ist bis zu einem Drittel der Höhe mit Thoroxydpulver gefüllt und gilt als Ausgangsstelle der zu untersuchenden und als schwarz anzusehenden Strahlung. Der Tiegel mit dem Platin ist in einem größeren Behälter angeordnet. Der Zwischenraum zwischen den Wandungen von Tiegel und Behälter wird mit festgestampftem Thoroxyd ausgefüllt. Bei der Bereitung der feuerfesten Massen aus Thoroxyd wird darauf geachtet, daß die in Berührung mit dem Schmelzgut stehenden Teile aus vorher geschmolzenem und dann wieder pulverisiertem Thoroxyd hergestellt werden. Die ganze in Abb. 1 dargestellte Anordnung kommt in die Induktionsspule eines Hochfrequenzofens. Die senkrecht nach oben aus dem Röhrchen austretende Strahlung wird über ein total reflektierendes Prisma unter Zwischenschaltung eines rotierenden Sektors mit optischen Glühfadenpyrometern beobachtet. Nachdem das Platin geschmolzen ist, wird die

1) Fr. Hoffmann und W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) **60**, 201–232, 1919.

2) Wm. F. Roeser, F. R. Caldwell und H. T. Wensel, Bur. of Stand. Journ. of Res. **6**, 1119, 1931.

Erstarrungstemperatur aus dem Haltepunkt beim Abheizen ermittelt. Die Versuche haben für den Erstarrungspunkt in der internationalen Temperaturskala den Wert 1773,5° C ± 1° geliefert. In einer späteren Arbeit[1]) wird für den Platinpunkt der Wert 1773° ± 1° angegeben, der von dem B. of St. wohl abschließend als endgültiger Wert angesehen wird.

Die eigenen Messungen haben sich zunächst darauf beschränkt, genau nach der Anordnung in Abb. 1 die Versuche von B. of St. zu wiederholen. Hierzu hat uns das B. of St. in dankenswerter Weise eine fertige Anordnung und eine Anzahl Tiegel und Röhrchen zur Verfügung gestellt. Mit zwei optischen Glühfadenpyrometern, V 3003 und V 3010, sind hiermit und mit einer eigenen Anordnung Versuche ausgeführt, über die im Tätigkeitsbericht 1932 der PTR.[2]) kurz berichtet ist. Diese Beobachtungen haben im Mittel folgende Werte für den Erstarrungspunkt des Platins geliefert:

Pyrometer	V 3003	V 3010
Temperatur	1773,5°	1774,9°
Mittel:	1774,2°[3])	

Diese Angaben befriedigen schon aus dem Grunde nicht, weil die Pyrometerlampen sich während der Beobachtungen um einen geringen Betrag geändert haben. Sie sind daher auch nur als vorläufige Werte mitgeteilt worden.

Für die abschließenden Messungen haben wir zunächst Versuche mit käuflich erworbenen Tiegeln und Röhrchen unternommen. Die hiermit angestellten Beobachtungen sind aber nicht zur vollen Zufriedenheit ausgefallen. Schließlich haben wir nach zeitraubenden Versuchen die feuerfesten Materialien in der gleichen Art wie im B. of St. selbst hergestellt.

Abb. 2.

1) F. Henning und H. T. Wensel, Ann. d. Phys. (5) **17**, 620, 1933 und Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 809, 1933.

2) Zeitschr. f. Instrkde. **53**, 34, 1933.

3) Im Tätigkeitsbericht ist hierfür versehentlich 1774.5° C gesetzt.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen unterscheiden sich in zwei Punkten von den Messungen im B. of St. Um Unterschiede in der Schwärze der zur Beobachtung gelangenden Strahlung festzustellen, werden zwei verschiedene Anordnungen der Anbringung des Strahlungsröhrchens gewählt. Die erste Anordnung entspricht der in Abb. 1 dargestellten Form. Bei der zweiten Anordnung (siehe Abb. 2) ist das Strahlungsröhrchen fest in den Deckel des Tiegels eingepaßt und ragt nicht ganz bis auf den Boden des Tiegels, sondern ist auch an seinem unteren geschlossenen Ende allseitig von Metall umgeben. Der zweite Unterschied liegt in der Messung selbst. In der Veröffentlichung des B. of St. wird die Schwächung auf den Goldpunkt in zwei Schritten ausgeführt, indem zunächst durch einen rotierenden Sektor eine Schwächung auf die Helligkeit eines schwarzen Körpers erreicht wird, dessen Temperatur zwischen dem Platin- und dem Goldpunkt gelegen ist. Wir haben bei unseren Messungen vorgezogen, einen rotierenden Sektor solch geringer Durchlässigkeit zu verwenden, daß die Helligkeitsschwächung auf den Goldpunkt in einem Schritt möglich ist.

Der rotierende Sektor, der von dem Techniker Schings in Zusammenarbeit mit der Werkstatt der PTR. hergestellt ist, besitzt eine einzige Winkelöffnung, die an der Stelle des Lichtdurchtrittes 1°7′33″ groß ist. Die Sektorscheibe besteht aus Messing und läuft in einem Kugellager. Sie hat auf beiden Seiten eines Durchmessers Aussparungen, in die geschliffene Stahlschneiden eingelassen sind. Die eine Winkelöffnung wird durch dünnes Messingblech verschlossen. Es ist darauf geachtet, daß die Schenkel des durch die Stahlschneiden gebildeten Winkels genau auf die Rotationsachse zeigen und daß der Sektor bei der Rotation nicht schlägt. Durch sorgfältige Herstellung des Apparates, insbesondere der Stahlschneide ist es gelungen, die Größe des Öffnungswinkels auf einer Länge von 20 mm bis auf einen maximalen Fehler von 7″ an den Enden konstant zu halten. Der Fehler von 7″ bedingt eine Ungenauigkeit von 0,3° in der Temperaturbestimmung. Da das Lichtbündel an der Stelle des Durchganges durch den Sektor einen Querschnitt von höchstens 5 mm Durchmesser hat, ist der wirklich mögliche Fehler nur etwa 0,2°.

Für die Temperaturbestimmung sind die gleichen Pyrometer V 3003 und V 3010 verwendet, welche auch bei den vorläufigen Messungen benutzt sind. Zur Monochromatisierung der Strahlung sind sie mit einem Rotglas F 4512 von Schott ausgerüstet. Vor der Eichung und dem Anschluß an den Goldpunkt wurden die Vergleichslampen in den beiden Meßinstrumenten

bei höheren Temperaturen gealtert. Bei Anordnung 2 ist nur mit einem Pyrometer beobachtet worden, und zwar mit V 3010, da dieses Instrument mit einer besseren Optik als das andere ausgerüstet ist.

Die „effektive Wellenlänge" für das Helligkeitsverhältnis der beiden auf Gold- und Platintemperatur gehaltenen schwarzen Körper beträgt bei dem hier benutzten Rotglas $\lambda = 0{,}6566_2\,\mu$ und ist nach den üblichen Verfahren ermittelt worden. Für diese Wellenlänge ist das Helligkeitsverhältnis rund 1 : 291. Die Durchlässigkeit des rotierenden Sektors ist 0,003127 oder rund 1 : 320 und demnach kleiner als das gesuchte Helligkeitsverhältnis. Wird mit dem Pyrometer unter Zwischenschaltung des rotierenden Sektors eine Messung beim Erstarrungspunkt des Platins ausgeführt, so entspricht der Stromstärke der Pyrometerlampe die Helligkeit eines schwarzen Körpers, dessen Temperatur 6 bis 7° unterhalb des Goldpunktes liegt. Diese Helligkeit wurde aus der Helligkeit beim Goldpunkt durch Schwächung mit einem rotierenden Sektor der Durchlässigkeit rund 0,9 erhalten.

Die abschließenden Messungen sind an einer Platinprobe von etwa 120 g ausgeführt, die von dem chemischen Laboratorium der PTR. gereinigt worden ist. Nach Abschluß aller Messungen hat die Analyse folgende Verunreinigungen aufgezeigt: *Pd* 0,002 Proz., *Pb* 0,003 Proz., *Fe* 0,005 Proz. Macht man die Annahme, daß der Erstarrungspunkt durch diese Verunreinigungen eine Erniedrigung erleidet, deren Größe nach dem van't Hoffschen Gesetz zu berechnen ist, so erhält man eine Temperaturänderung von 0,4°.

Die Beobachtungen sind von drei Beobachtern angestellt worden und haben im Mittel folgende Ergebnisse geliefert:

Beobachter	Anordnung 1		Anordnung 2
	V 3003 in ° C	V 3010 in ° C	V 3010 in ° C
Hoffmann	1772,4	1772,8	1773,5
Tingwaldt	1772,5	1772,2	1774,0
Schigs	1771,7	1771,7	1773,8
Mittel:	1772,2	1772,2	1773,8

Bei Anordnung 1 liefern die beiden Pyrometer im Mittel den gleichen Temperaturwert. Es ist daher gerechtfertigt, bei Anordnung 2 nur ein Pyrometer für die Temperaturbestimmung zu verwenden. Von dem im B. of St. gefundenen Wert 1773 unterscheiden sich die hier erhaltenen Angaben um 0,8°, liegen also innerhalb der dort angegebenen Fehlergröße von 1°. Den Unterschied von 1,6° in den Ergebnissen bei Anordnung 1 und 2 kann man wohl nur so deuten, daß der Boden des Röhrchens in Anordnung 2 besser die Temperatur des Platins annimmt, also die Temperaturgleichheit der Wände des Hohlraums besser gewährleistet und damit seine Schwärze größer ist. Die Abmessungen in Anordnung 1 sind allerdings bei unseren Versuchen etwas ungünstiger als bei denen des B. of St.: Der innere Durchmesser 2,8 gegen 2,5 mm, die Wandstärke 0,5 gegen 0,2 bis 0,3 mm. Aber auch in diesem Falle ist eine geringe Temperaturdifferenz zwischen Boden- und Seitenwänden wahrscheinlich. Wir halten deshalb die nach Anordnung 2 gefundenen Temperaturen für zuverlässiger.

In den Anordnungen 1 und 2 ist noch ein Fehler zu beachten, der ebenso wirkt, als ob das Röhrchen nicht schwarz strahlt und der daher rührt, daß die Temperaturen auf der Innenwand des Strahlungsröhrchens nicht gleich der Temperatur des umgebenden Platins ist. Berechnet man für Anordnung 2 den Temperaturunterschied zwischen der Außen- und Innenseite des Röhrchens aus der Bedingung, daß die durch Leitung von außen nach innen eintretende Wärme gleich der aus dem Röhrchen ausgestrahlten Energie ist, so erhält man rund 0,5°.

Zu den bei der Temperaturbestimmung möglichen Fehlern kommen noch die Fehler, die durch die Ungenauigkeit in der pyrometrischen Einstellung und in der Größe der effektiven Wellenlänge bedingt sind. Im ersten Fall geben wir die Ungenauigkeit übereinstimmend mit dem B. of St. mit 0,5° an, obgleich bei unseren Messungen durch die Wahl des rotierenden Sektors zwei Abgleichungen weniger auszuführen sind. Der zweite Fehler wird hauptsächlich durch die verschiedenen Augenempfindlichkeiten der Beobachter hervorgerufen und bewirkt nach unseren Meßreihen eine Ungenauigkeit von 0,3°. Der insgesamt mögliche Fehler setzt sich also zusammen aus den Fehlern

in der pyrometrischen Einstellung	0,5°
in der effektiven Wellenlänge	0,3°
in der Sektordurchlässigkeit	0,2°
durch Verunreinigungen des Platins	0,4°
durch mangelhafte Schwärze	0,5°
Summe =	1,9°

Da die einzelnen Fehler Höchstwerte sind und man nicht annehmen kann, daß alle Fehler mit den gleichen Vorzeichen eingehen, wird man berechtigt sein, den gesamten Fehler mit 1° anzugeben.

Die Versuche liefern also für den Erstarrungspunkt des Platins den Wert 1773,8° C mit einer Genauigkeit von $\pm 1°$.

(Eingegangen 12. Mai 1934)

Zur kinetischen Theorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten.

Von R. O. Herzog und H. Kudar.

In einer vorangehenden Mitteilung ist eine hydrodynamisch-gaskinetische Theorie[1]) der Viskosität dipolfreier Flüssigkeiten entwickelt worden. Die gaskinetische Überlegung (Jäger) führt zur translatorischen Komponente (η_{trans}), die hydrodynamische zu dem Verhältnis des rotatorischen (η_{rot}) zum translatorischen Anteil

$$\eta_{\text{emp}} = \eta_{\text{trans}}\left(1 + \frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}}\right).$$

Zu $\frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}}$ kommt man aus $\frac{K_{\text{rot}}}{K_{\text{trans}}}$, d. h. aus den beiden Anteilen der Schubkraft, welche auf die Moleküle translatorisch und rotatorisch gegen die innere Reibung wirkt.

I. Allgemeines.

1. Gleitung der Moleküle.

Die Hydrodynamik der Bewegung von makroskopischen Körpern setzt Haftung der Flüssigkeit an der Oberfläche des Körpers voraus, während bei der Bewegung eines Teilchens von der Dimension des Flüssigkeitsmoleküls im idealen Fall vollkommene Gleitung eintreten kann[2]). Z. B. ist bei der Translation einer makroskopischen Kugel nach der Stokesschen Gleichung das Verhältnis $\frac{\text{Widerstandskraft}}{\text{Geschwindigkeit}} = 6\pi r\eta$ (r Kugelradius; η Viskosität); bei Annahme vollkommener Gleitung geht der Zahlenkoeffizient in 4 über[3]).

Es sei die Frage erörtert, welchen Sinn die „vollkommene Gleitung" bei der Rotation einer Kugel (Molekül) besitzt.

Die in Analogie zur Translation naheliegende Annahme, daß sich in diesem Falle keine Flüssigkeitsschicht mit der rotierenden Oberfläche mitbewegt, ist zwar notwendig, aber nicht hinreichend, da die Nachbarmoleküle Drehimpulse übernehmen; an Stelle der Mitbewegung der Flüssigkeitsschicht an der rotierenden Kugel ist die molekulare Drehimpulsübertragung in Rechnung zu setzen. Da die hydrodynamische Formulierung einer solchen Randbedingung noch aussteht, wurde vorläufig $\frac{\eta_{\text{rot}}}{\eta_{\text{trans}}}$ so berechnet, daß das gleiche Verhältnis wie bei den makroskopischen Widerstandskoeffizienten angenommen wurde.

2. Berechnung von $\frac{K_{\text{rot}}}{K_{\text{trans}}}$.

Sie geschieht bei 3-dimensionaler Massenverteilung im Molekül — wobei es nur auf die Lage der Atomkerne ankommt — in folgender Weise.

Ist grad u der Strömungsgradient, dann ist die Winkelgeschwindigkeit der Moleküle in der Strömung $\frac{1}{2}$ grad u und die mittlere Relativgeschwindigkeit eines ungefähr kugeligen Moleküls (Radius r) gegen seine Umgebung r grad u. Von der Schubkraft, die die Strömung bewirkt, fällt auf jedes Molekül die translatorische Kraft

$$K_{\text{trans}} = 6\pi r\eta \cdot r \operatorname{grad} u$$

und das Drehmoment

$$\mathfrak{M} = 8\pi r^3\eta \cdot \tfrac{1}{2} \operatorname{grad} u.$$

Aus $\mathfrak{M}$ erhält man K_{rot} (vgl. l. c. II, S. 31) mit Hilfe von $\mathfrak{M} = \delta \cdot K_{\text{rot}}$, wo δ das Reziproke des über alle möglichen Achsen genommenen Mittelwertes von $\frac{\text{linearem Axialmoment}}{\text{Trägheitsmoment}}$ ist.

Die rechnerische Aufgabe besteht in der Mittelwertbildung von K_{rot} über alle Achsen. Da, wie l. c. II. S. 31 bemerkt wurde, die Drehkräfte bei 3-dimensionaler Massenverteilung nur tangentielle Komponenten besitzen, ist $K_{\text{rot}} = \dot{\gamma} \cdot \sum m_i r_i$ (= Winkelbeschleunigung × lineares Axialmoment). Setzt man für

$$\dot{\gamma} = \frac{\mathfrak{M}}{\sum m_i r_i^2}\left(= \frac{\text{Drehmoment}}{\text{Trägheitsmoment}}\right)$$

ein, so folgt

$$K_{\text{rot}} = \mathfrak{M} \cdot \frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i r_i^2}.$$

Bei dem hydrodynamisch vorgegebenen Wert von $\mathfrak{M}$ ist dann $\frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i r_i^2}$ über alle Achsen zu mitteln. Da die strenge Mittelwertbildung sehr umständlich ist, werden weiter unten δ-Werte benützt, die für mehrere zweckmäßig gelegten Achsen berechnet sind.

Es folgt

$$\eta = \eta_{\text{trans}} + \eta_{\text{rot}} = \eta_{\text{trans}}\left(1 + \frac{2}{3}\frac{r}{\delta}\right) \qquad (1)$$

für Moleküle mit dreidimensionaler Massenverteilung.

3. Abweichung von der Kugelform und Zylindermoleküle.

Um festzustellen, bis zu wie großen Abweichungen von der Kugelform die Formel für die Kugel noch anwendbar erscheint, soll für Rotationsellipsoide von dem Achsenverhältnis

1) Zeitschr. f. Phys. **83**, 28, 1933 (als II zitiert).
2) Solvatation des gelösten Moleküls entspricht einer mehr oder weniger vollkommenen Haftung des Lösungsmittels.
3) Vgl. H. Lamb, Hydrodynamik, 2. Aufl., 1931, S. 680.

1 : 2 die prozentuelle Änderung der Widerstandskoeffizienten im Vergleich zu einer Kugel von demselben Volumen berechnet werden.

Der translatorische Widerstandskoeffizient, gemittelt über alle möglichen Orientierungen der Figurenachse zur Bewegungsrichtung, ist (l. c. II, S. 37)

$$\frac{2}{3}w_1 + \frac{w_3}{3},$$

wo w_1 und w_3 die Widerstandskoeffizienten senkrecht und parallel zur Figurenachse sind. Setzt man die von R. Gans[1]) angegebenen Formeln für w_1 und w_3 ein, so erhält man für das Achsenverhältnis 2 : 1 einen translatorischen Widerstand, der bei Rotationsellipsoiden ~ um 5 Proz. größer ist als bei der Kugel von gleichem Volumen. Dagegen findet man größere Abweichungen bei dem Drehwiderstand, und zwar ist bei dem gestreckten Rotationsellipsoid das Drehmoment für die Rotation um die kleine Achse um 50 Proz. größer, für die Rotation um die Figurenachse um 20 Proz. kleiner als bei der Kugel; bei dem scheibenartigen Ellipsoid sind beide Drehmomente größer als bei der Kugel, und zwar für die Rotation um die große Achse um etwa 15 Proz., um die Figurenachse um 33 Proz.

Ein Beispiel für ein gestrecktes Molekül mit dem angegebenen Achsenverhältnis ist Heptan, für ein flaches das Naphthalin. Der Berechnung der Viskosität solcher Stoffe stehen folgende Schwierigkeiten entgegen. Die Trägheitsmomente und linearen Axialmomente für verschiedene Rotationsachsen sind sehr verschieden und die Bildung des Mittelwertes von δ führt in solchen Fällen zu umständlichen Rechnungen. Vor allem aber bedeuten bei der Bewegung im Strömungsfeld bei stark anisotropen Molekülen nicht alle Rotationen eine Relativbewegung gegen die Umgebung des Moleküls, wobei diese Ungleichwertigkeit der Achsen schwer zu übersehen ist.

Bei langen zylinderförmigen Molekülen ist die rotatorische Viskosität η_{rot} nur vom Drehwiderstand gegenüber der Rotation um die Längsachse abhängig, da die anderen Rotationen im Strömungsfeld der homogenen Flüssigkeit keine in Betracht kommenden Relativbewegungen darstellen (vgl. l. c. II, S. 36). Zur Berechnung dient als Modell — da die Hydrodynamik für die Bewegung eines endlichen Zylinders auf besondere Schwierigkeiten stößt — ein langgestrecktes Rotationsellipsoid, wie dies z. B. auch bei mikroskopischen Suspensionen[2]) und neuerdings bei kolloiden Lösungen[3]) schon geschehen ist. Der Ersatz des Zylinders durch das Rotationsellipsoid vom gleichen Achsenverhältnis ist zweifellos dann zulässig, wenn es sich, wie bei den genannten Rechnungen, um die größenordnungsmäßige Ermittlung der Teilchengröße handelt. Wird dagegen, wie hier, mehr verlangt, so steht von vornherein nicht fest, wie groß der so bewirkte Fehler sein kann. Da es sich aber nicht um die absoluten Werte der translatorischen und Drehwiderstände handelt, sondern um das Verhältnis beider, ist anzunehmen, daß sich die Fehler verkleinern. Unberücksichtigt bleibt auch der Einfluß der Gleitung. Bei Paraffinkohlenwasserstoffen (von ~ C_{18} aufwärts) erweist sich die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung als befriedigend (l. c. II, S. 42).

Bei kurzen Zylindermolekülen (aliphatische Verbindungen) ist aus den im vorangehenden Absatz erwähnten Gründen der Rechnung sehr bald ein Ende gesetzt (schon bei dreigliedriger Kette).

1) Ann. d. Phys. (4) **86**, 652–655, 1928.

2) Przibram, Wien. Ak. Wiss. **121**, IIa, 2339, 1912.

3) W. Kuhn, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **161**, 1, 1932; s. auch **163**, 133, 1933; R. Eisenschitz, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **158**, 78, 1931, **163**, 133, 1933; Kolloid-Zeitschr. **64**, 184, 1933.

4. Das Tetraedermodell.

In der zitierten Abhandlung wurde das Tetraedermodell so berechnet, daß das Tetraeder durch die umschriebene Kugelschale ersetzt wurde. Hierbei ergab sich

$$\delta = \frac{8}{3\pi} \cdot \varrho,$$

(ϱ Abstand der Tetraederecke vom Zentralatom), wobei für ϱ der optisch gefundene Atomabstand einzusetzen ist.

Im folgenden sei die strengere Rechnung für den geometrischen Mittelwert für δ angedeutet.

Es ist bei einem symmetrischen Tetraedermolekül, z. B. CCl_4, $\frac{1}{\delta}$ gleich dem Mittelwert von $\frac{\sum r_i}{\sum r_i^2}$, wobei r_i die Abstände der Eckpunkte von der jeweiligen Rotationsachse bedeutet, oder

$$\frac{1}{\delta} = \frac{1}{\int\int \sin\alpha \, d\alpha \, d\varphi} \cdot \int\int \frac{\sum r_i}{\sum r_i^2} \cdot \sin\alpha \, d\alpha \, d\varphi .$$

Die beiden Raumwinkel (α Breite, φ Länge) sind auf eine Tetraederecke bzw. auf eine durch zwei Eckpunkte und den Mittelpunkt gelegte Ebene bezogen (Fig. 1).

ABCD Tetraeder, *O* Mittelpunkt, ϱ Abstand der Tetraederecke von *O*. *OA* Polarachse, von wo aus α gezählt wird. Von *AOB* aus wird φ gezählt. *SS'* Rotationsachse. Die Linien von *A*, *B*, *C* und *D* auf *SS'* sind die senkrechten Abstände r_i. β_1, β_2, β_3 sind die Winkel zwischen *SS'* und *BO*, *CO*, *DO*.

Aus der Figur ergibt sich:

$r_1 = \varrho \cdot \sin\beta_1$ für den Massenpunkt *B*,
$r_2 = \varrho \cdot \sin\beta_2$ für den Massenpunkt *C*,
$r_3 = \varrho \cdot \sin\beta_3$ für den Massenpunkt *D*,
$r_4 = \varrho \cdot \sin\alpha$ für den Massenpunkt *A*.

β_1, β_2, β_3 sind durch α und φ auszudrücken.

Der δ-Mittelwert läßt sich — ohne die Integration des obigen Ausdrucks durchzuführen — in folgender einfacher Weise abschätzen.

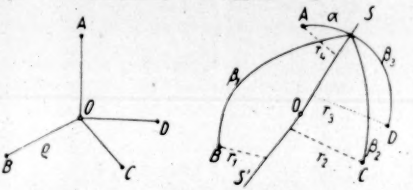


Fig. 1.

Man berechnet $\delta = \frac{\sum r_i^2}{\sum r_i}$ für die drei aufeinander senkrecht stehenden Achsen:

1. eine Tetraederachse (Eckpunkt → Mittelpunkt),
2. eine Achse ⊥ auf 2 Tetraederachsen,
3. eine Achse in der Ebene, die von 2 Tetraederachsen gebildet wird, und senkrecht auf einer dieser beiden Achsen steht;

ferner:

4. eine Achse, durch die 2 Tetraederwinkel halbiert werden, wobei der Tetraederwinkel zu 110° angenommen wird.

Die entsprechenden Hebelarme sind

$$\delta_1 = \varrho \cdot \sin 70 = 0{,}94\,\varrho,$$

$$\delta_2 = \varrho \cdot \frac{1 + \sin^2 35}{1 + \sin 35} = 0{,}85 \cdot \varrho,$$

$$\delta_3 = \varrho \cdot \frac{1 + \sin^2 20 + 2\cos^2 55 \cdot \sin^2 35}{1 + \sin 20 + 2\cos 55 \cdot \sin 35} = \frac{2}{3} \cdot \varrho = 0{,}67\,\varrho,$$

$$\delta_4 = \varrho \cdot \sin 55 = 0{,}82 \cdot \varrho.$$

Die frühere Betrachtung der Kugelschale hatte den Wert $\delta_{\text{Kugel}} = \frac{8}{3\pi} \cdot \varrho = 0{,}85\,\varrho$ geliefert.

Der Vergleich legt nahe, einen Mittelwert in der Nähe von 0,8 bis 0,85 ϱ zu erwarten.

Ein hierher gehöriges Beispiel bildet CCl_4, wenn man voraussetzen darf, daß die Wirkung der Dipolmomente der C—Cl-Bindungen auf die Viskosität vernachlässigt werden darf. Es ist nach l. c. II, S. 39

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{trans}}} - 1 = 1{,}19 = \frac{2}{3}\frac{r}{\delta} = \frac{2}{3} \cdot \frac{3{,}27}{\delta} \cdot 10^{-8},$$

danach

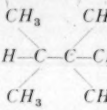
$$\delta = 1{,}83\ \text{Å}.$$

Geometrisch erhält man

$$\delta = 0{,}85 \cdot \varrho_{C-Cl} = 0{,}85 \cdot 1{,}85 = 1{,}57\ \text{Å},$$

also einen um 15 Proz. kleineren Wert.

Zum Vergleich sei der Kohlenwasserstoff



der nahezu Kugelsymmetrie besitzt, berechnet:

$$\eta_{l_{\text{trans}}}(\infty - \omega) = \frac{1{,}455 \cdot 10^4}{3} \cdot \sqrt{\frac{T_e}{M}} \cdot r = \frac{1{,}455 \cdot 10^4}{3} \cdot 1{,}73 \cdot 3{,}73 \cdot 10^{-8},$$

$$\eta_{l_{\text{emp}}}(v - \omega) = 7{,}12 \cdot 10^{-4},$$

$$\frac{\eta_l}{\eta_{l_{\text{trans}}}} - 1 = 1{,}27 = \frac{2}{3} \cdot \frac{3{,}73}{\delta} \cdot 10^{-8}.$$

Daraus

$$\delta = 1{,}96\ \text{Å}.$$

Geometrisch benutzt man zweckmäßig die Entfernung eines Methyl-C-Atoms vom Äthanmittelpunkt aus dem C-C-Abstand a (= 1,54 Å) als Radius der Kugelschale

$$\varrho = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + a^2 + 2 \cdot a \cdot \frac{a}{2} \cos 70^\circ} = 1{,}93\ \text{Å}.$$

Die äußeren H-Atome vergrößern ϱ, dagegen wirkt die zentrale Lage der Äthan-C-Kerne verkleinernd, so daß infolge solcher Kompensation das gefundene ϱ als ungefähr zutreffend angesehen werden kann.

Man findet also hier die gleiche prozentuelle Abweichung zwischen beiden berechneten Werten für δ wie bei CCl_4, so daß wohl angenommen werden darf, daß bei diesem die Dipolwirkung in der Viskosität nicht in Erscheinung tritt.

Zu ähnlichen Resultaten wie bei CCl_4 und $CH(CH_3)_2C(CH_3)_3$ kommt man bei Cyclohexan:

$$\eta_l(v - \omega) = 7{,}9 \cdot 10^{-4};\quad \sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}83;\quad r = 3{,}40\ \text{Å}.$$

$$\delta_{\text{ber}} = 1{,}4\ \text{Å}.$$

Man nimmt an, daß das Molekül in zwei verschiedenen Formen vorkommt, der „Wannenform" und der „Sesselform", die etwa gleich häufig auftreten mögen (vgl. Fig. 2a, b, c). Die Lage der Kohlenstoffatome ist durch den Tetraederwinkel und den Abstand C—C_{aliph} gegeben. Die Anordnung bedingt, daß die H-Atome keinen nennenswerten Einfluß auf δ haben können, weil

ihre Abstände von einer beliebigen Rotationsachse zum Teil kleiner und zum Teil größer sind als die Abstände der C-Atome von derselben Achse. So ist also nur nötig, die C-Atome bei der Berechnung von δ_{geom} zu berücksichtigen. Faßt man jedes zweite Kohlenstoffatom zusammen, so besteht der Sechserring aus zwei regulären Dreiecken (Seite der Dreiecke: 2,5 Å), deren

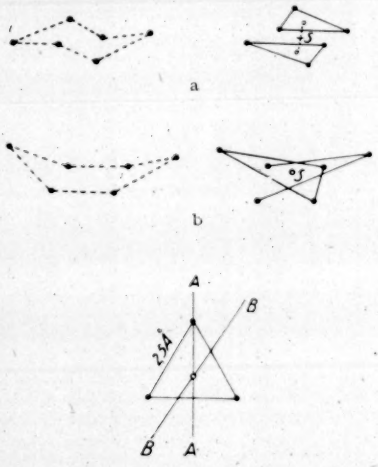


Fig. 2 a, b und c.

Ebenen entweder parallel sind (Sesselform, Fig. a; Schwerpunktsverbindung senkrecht auf die Ebenen), oder sich in konzentrischer Lage schneiden (Wannenform, Fig. b). In den Fig. a, b gibt die linksstehende, mit der gestrichelten Verbindung der Atompunkte die Valenzstriche, die rechtsstehende die Zerlegung in die Dreiecke an.

Es genügt, für das Dreieck (Fig. c) den Hebelarm in bezug auf 3 Achsen zu berechnen. Man findet δ_{max} für die Achse senkrecht auf die Ebene:

$$\delta_{max} = \frac{2{,}5\,\text{Å}}{2} \cdot \frac{1}{\cos 30^\circ} = 1{,}44\,\text{Å}.$$

Dieser Wert für δ_{max} wird durch das andere Dreieck bei der Sesselform nicht geändert, bei der Wannenform aber verkleinert. — Für die Achse AA gilt

$$\delta_{AA} = \frac{2{,}5\,\text{Å}}{2} = 1{,}25\,\text{Å},$$

für BB:

$$\delta_{BB} = \frac{2{,}5\,\text{Å} \cdot \cos 30^\circ}{2} = 1{,}08\,\text{Å}.$$

Der minimale Wert δ_{BB} wird bei der Sesselform etwas größer, bleibt aber bei der Wannenform umgeändert.

Die Abweichung erscheint auch hier in dem Sinne, daß δ_{geom} etwa 10—15 Proz. kleiner ist als δ_{ber}.

Die Abweichung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert für δ wird man — solange das hydrodynamische Drehmoment der Kugel unter der Annahme der „Gleitung" unbekannt ist (vgl. 1) — in dieser unvollständigen Grundlage der Rechnung vermuten.

5. Rolle von Dipolmomenten.

Die bisher diskutierte Theorie gilt zunächst unter der Voraussetzung, daß keine Dipolmomente vorhanden sind. Wie aus den im nächsten Abschnitt gesammelten Beispielen hervorgeht, führt die Berechnung der Viskosität auch in einigen Fällen bei Dipolmolekülen zur Übereinstimmung mit der Erfahrung (z. B. Äther, Ester, vgl. Tabelle I). Im allgemeinen muß natürlich bei Dipolmolekülen eine Diskrepanz erwartet werden.

Die Voraussetzung zur Berechnung auch in diesen Fällen ist, wie stets, die Gültigkeit der linearen Batschinskischen Beziehung zwischen Fluidität und spezifischem Volumen, weil dann die Voraussetzung erfüllt erscheint, daß der Einfluß des Dipolmomentes höchstens bei η_{rot} in Erscheinung tritt, so daß für η_{trans} die auf Jäger zurückgehende Beziehung zu verwenden ist:

$$\eta_{trans} = \frac{\sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT_s}{M}}}{3(v-\omega)} \cdot r, \qquad (2)$$

wo T_s die absolute Schmelztemperatur, M das Molekulargewicht, v das spezifische Volumen und ω die Batschinskische Volumgröße $\left(\omega M = \frac{4\pi}{3} \cdot N r^3\right)$ bedeuten.

Beide möglichen Fälle — $\eta_{emp} \gtrless \eta_{ber}$ — werden gefunden.

Wenn $\eta_{emp} > \eta_{ber}$, muß $\frac{\eta_{tot}}{\eta_{trans}}$ größer sein, als die hydrodynamische Berechnung ergibt. Dies läßt sich, da für η_{trans} die unveränderte Gültigkeit der obenstehenden Formel angenommen wird, so erklären, daß das reibende Drehmoment, welches gegen die im Strömungsfeld erzwungene Rotation wirkt, infolge der Dipolmomente gegenüber dem hydrodynamisch berechneten Wert vergrößert ist. Es wirkt also neben dem einfachen hydrodynamischen Drehwiderstand noch ein „Dipolwiderstand".

Wenn $\eta_{emp} < \eta_{ber}$[1]), folgt unter denselben Voraussetzungen, daß η_{rot} in Wirklichkeit kleiner ist, als die Rechnung unter der Annahme ergibt, daß die kinetische Einheit dem einfachen Molekulargewicht entspricht. Da η_{rot} proportional K_{rot} ist, liegt der Fall vor, daß infolge der Dipolmomente der rotatorische Anteil der Schubkraft herabgesetzt wird. Die nächstliegende Erklärung ergibt sich mit Hilfe der Beziehung $K_{rot} = \frac{M}{\delta}$, wenn eine Art Assoziation angenommen werden kann. Bilden z. B. zwei Moleküle eine kinetische Einheit, die durch die Strömung nicht zerstört wird, dann ändern sich in η_{trans} die Größe M um den Faktor 2 und r um $\sqrt[3]{2}$, also

$$\eta_{bimol} = \frac{\eta_{trans}}{\sqrt[6]{2}}\left(1 + \frac{2}{3}\frac{\sqrt[3]{2}}{\delta}\right),$$

wobei sowohl η_{trans} wie r aus dem einfachen Molekulargewicht berechnet werden. Es handelt sich aber bei Bildung eines Doppelmoleküls wesentlich um eine Vergrößerung von δ und es wird $\eta_{bimol} < \eta_{monomol}$.

Bei einer Reihe von Dipolmolekülen führt die Batschinskische Darstellung der Fluidität in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen zu einer gekrümmten Linie. Bei linearen Molekülen mit der Dipolgruppe am Ende läßt sich diese durch Annahme der Temperaturabhängigkeit der Assoziation (Zahl der Doppelmoleküle) deuten. Die Veränderung des kinetischen Molekulargewichtes führt hier zu einer Abnahme von η_{trans} mit steigender Temperatur, da bei Stäbchenmolekülen η_{trans} proportional dem Verhältnis $\frac{\text{Stäbchenlänge}}{\text{Molekulargewicht}} \sim \sqrt{M}$ ist.

II. Beispiele[2]).

Im folgenden wird bei einer Anzahl von Beispielen kugelförmiger Moleküle bzw. bei Molekülen, deren Asymmetrie innerhalb der oben für das Achsenverhältnis unbedenklichen Grenzen liegt, Formel (1) angewendet. Die Prüfung geschieht in der Art, daß aus

$$\eta(v-\omega) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8}{\pi}\cdot\frac{RT_e}{M}}\cdot r\left(1 + \frac{2}{3}\cdot\frac{r}{\delta}\right) \qquad (3)$$

mit Hilfe der empirischen Werte für $\eta(v-\omega)$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}}$ und $r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\omega M}{N}}$ der Hebelarm δ berechnet wird. Man vergleicht diesen Wert von δ mit den extremen geometrischen Werten, die man für die Hebelarme aus der Massenverteilung im Molekül erhält. Diese Beschränkung erklärt sich aus den oben erörterten Umständen, die der exakten Berechnung eines geometrischen Mittelwertes für δ entgegenstehen. Die Massenverteilung ergibt sich aus der Stereochemie mit Hilfe der bekannten Atomabstände.

1. Halogenderivate von Methan und Äthan.

Methylchlorid. $\eta(v-\omega) = 4{,}78 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}89$, $r = 2{,}55 \cdot 10^{-8}$. Aus (3) folgt $\delta_{ber} = 1{,}64$ Å.

Als Atomabstände dienen die Werte $C-H = 1{,}1$ Å, $C-Cl = 1{,}8$ Å; die räumliche Lage der Atomkerne ist durch den Tetraederwinkel gegeben.

Für die Verbindungslinie $C-Cl$ als Rotationsachse ist der durch

$$\frac{\text{Trägheitsmoment}}{\text{Lineares Axialmoment}} = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i r_i}$$

definierte Hebelarm

$$\delta_{C-Cl} = 1{,}1 \cdot \sin 70^\circ = 1 \text{ Å}.$$

Für die im Molekülschwerpunkt auf der $C-Cl$-Linie senkrecht stehenden Achsen läßt sich die Rechnung etwas vereinfachen, wenn man die CH_3-Gruppe durch ihren Schwerpunkt ersetzt. In dem Ausdruck

$$\frac{m_{CH_3}\cdot r_{CH_3}^2 + m_{Cl}\cdot r_{Cl}^2}{m_{CH_3}\cdot r_{CH_3} + m_{Cl}\cdot r_{Cl}} = \delta_\perp \text{ (senkrecht auf } C-Cl)$$

sind $m_{CH_3} = 15$, $m_{Cl} = 35{,}5$; r_{CH_3} ist der Abstand des CH_3-Schwerpunktes vom Molekülschwerpunkt und r_{Cl} der Abstand des Cl-Kernes vom Molekülschwerpunkt. Mit Hilfe der Schwerpunktsbeziehung

$$r_{CH_3} : r_{Cl} = m_{Cl} : m_{CH_3}$$

folgt dann

$$\delta_\perp = \tfrac{1}{2}(r_{CH_3} + r_{Cl}) = 1 \text{ Å}.$$

Es ergibt sich also für den Mittelwert der Hebelarme ein Wert ~ 1 Å, d. h. also wesentlich kleiner als der aus der Viskosität berechnete Wert 1,64 Å.

1) Es hat sich oben (beim Tetraedermodell) ergeben, daß η_{emp} auch im „idealen Falle" etwas kleiner als η_{ber} ist [Abweichung zwischen δ_{geom} und δ aus Formel (1)]. Der Fall $\eta_{emp} < \eta_{ber}$ ist also nur dann als Diskrepanz gegen das monomolekulare Modell anzusehen, wenn die Abweichung zwischen δ_{geom} und δ_{ber} wesentlich mehr als 15—20 Proz. — in diesem Sinne — beträgt.

2) Die Versuchsdaten sind zum Teil der bekannten Literatur entnommen, zum Teil im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie bestimmt worden, die Mitteilung der letzteren erfolgt später.

Eine solche Abweichung führt, wie schon bemerkt, zu der Annahme, daß die kinetische Einheit nicht das einfache, sondern ein Doppelmolekül ist, das auch im Strömungsfeld erhalten bleibt. (Eine Bemerkung über die Art der Anlagerung findet sich später bei der Besprechung der Monohalogenderivate längerer Paraffinketten, sowie auch im Nachtrag.)

Methyljodid. $\eta(v-\omega) = 2{,}84 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}21$, $r = 2{,}77 \cdot 10^{-8}$. $\delta_{ber} = 2{,}46$ Å.

Die geometrischen Verhältnisse sind ebenso wie bei Methylchlorid, nur ist $C-J = 2{,}4$ Å. Es ergibt sich bei entsprechender Rechnung für $\delta_\perp = 1{,}2$ bis $1{,}3$ Å; δ_{C-J} ist ebenso groß wie $\delta_{C-Cl} = 1$ Å.

Diese große Diskrepanz gegen den aus der Viskosität berechneten Wert führt wieder zu der Annahme einer bimolekularen Assoziation. Da die $C-J$- und die $J \ldots . J$-Abstände größer sind als die $C-Cl$- bzw. $Cl \ldots . Cl$-Abstände, ergibt sich, daß δ_{ber} bei der Jodverbindung größer ist als bei der Chlorverbindung.

Bei $CHCl_3$, $CHBr_3$, $CHCl_2Br$, C_2HCl_5, C_2Cl_4 und $C_2H_2Cl_4$ finden wir dagegen eine Abweichung in dem Sinne: $\eta_{emp} > \eta_{ber}$.

Chloroform. $\eta(v-\omega) = 4{,}75 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}34$, $r = 3{,}02$ Å.

$$\delta_{ber} = 1{,}38 \text{ Å}.$$

Die geometrischen Werte für die 3 Achsen: 1) $C-H$, 2) durch das Cl-Atom, 3) parallel der Linie $Cl-Cl$ sind

$$\delta_1 = C-Cl \cdot \sin 70^\circ = 1{,}85 \text{ Å} \cdot \sin 70^\circ = 1{,}74 \text{ Å},$$

$$\delta_2 \cong \frac{Cl-Cl}{2} = 1{,}5 \text{ Å},$$

$$\delta_3 \cong \frac{Cl-Cl}{2} \cos 30^\circ = 1{,}3 \text{ Å}.$$

Bromoform. $\eta(v-\omega) = 4{,}95 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}06$, $r = 3{,}19$ Å.

$$\delta_{ber} = 1{,}04 \text{ Å}.$$

Die geometrischen Werte für dieselben Achsen wie bei Chloroform sind

$$\delta_1 = C-Br \cdot \sin 70^\circ = 2{,}2 \cdot \sin 70^\circ = 2{,}07 \text{ Å},$$

$$\delta_2 = \frac{Br-Br}{2} = 1{,}7 \text{ Å},$$

$$\delta_3 = \frac{Br-Br}{2} \cos 30^\circ = 1{,}47 \text{ Å}.$$

Dichlorbrommethan. $\eta(v-\omega) = 5{,}76 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}26$, $r = 3{,}04$ Å.

$$\delta_{ber} = 0{,}97 \text{ Å}.$$

Geometrisch:

$$\delta_1 = 1{,}8 - 2 \text{ Å}, \quad \delta_2 = 1{,}6 \text{ Å}, \quad \delta_3 = 1{,}4 \text{ Å}.$$

Pentachloräthan. $\eta(v-\omega) = 6{,}78 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}08$, $r = 3{,}56$ Å.

$$\delta_{ber} = 0{,}90 \text{ Å}.$$

Dieser δ-Wert läßt sich mit dem Abstand des Cl-Atomkernes vom Schwerpunkt der beiden C-Atome vergleichen (wie oben bei Trimethylisopropylmethan):

$$\sqrt{\left(\frac{C-C}{2}\right)^2 + C-Cl^2 + 2 \cdot \frac{C-C}{2} \cdot C-Cl \cdot \cos 70^\circ} = 2{,}2 \text{ Å}.$$

Symmetrisches Tetrachloräthan. $\eta(v-\omega) = 6 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}27$, $r = 3{,}39$ Å.

$$\delta_{ber} = 1{,}2 \text{ Å},$$

also ebenfalls kleiner als η_{geom} (~ wie bei Pentachloräthan).

Perchloräthylen. $\eta(v-\omega) = 5{,}03 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}14$, $r = 3{,}32$ Å.

Dieses Molekül ist nicht dreidimensional, die Atomkerne liegen in einer Ebene; nach der Formel für Moleküle mit zweidimensionaler Massenverteilung (Ring, l. c. II, S. 35 und 40) ergibt sich $\delta_{ber} = 1{,}1$ Å, nach Formel (3) wäre $\delta_{ber} = 1{,}3$ Å. Dagegen ist der Abstand der Cl-Kerne vom Molekülschwerpunkt etwa 2 Å (bei $C = C_{Doppelbind} = 1{,}35$ Å und Valenzwinkel 120°).

Phosphortrichlorid. $\eta(v-\omega) = 5{,}55 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}15$, $r = 3{,}07$ Å.

$$\delta_{ber} = 0{,}94 \text{ Å}.$$

Es zeigt sich wie bei Chloroform, dessen geometrische Verhältnisse ähnlich sind, daß δ_{ber} bedeutend kleiner ist als δ_{geom} ($P-Cl = 2$ Å; $Cl-Cl = 3{,}2$ Å).

In allen diesen Fällen handelt es sich also im Sinne der oben dargestellten Auffassung um die Vergrößerung des Drehwiderstandes infolge der Dipolmomente. Das kinetische Modell zeigt eine zu kleine Viskosität; in der empirischen Viskosität kommt die Wirkung des Dipolwiderstandes zum Vorschein.

Aus den Beobachtungen bei cis- und trans-1,2 Dichloräthylen darf man schließen, daß das resultierende Dipolmoment bei Perchloräthylen Null ist. Dies führt zu dem Schluß, daß — wie zu erwarten — bei molekularkinetischen Vorgängen nicht das Gesamtmoment, sondern die Dipolmomente einzelner Bindungen ausschlaggebend sind.

Bildet sich infolge Dipolassoziation ein Doppelmolekül, so findet wohl in vielen Fällen die Anlagerung so statt, daß das Gesamtmoment des Doppelmoleküls Null wird. Es ist denkbar, daß ein solches Doppelmolekül in der Viskosität einen ähnlichen „Dipolwiderstand" zeigt, wie die oben angeführte Gruppe (Chloroform usw.), bei der keine Anzeichen von Assoziation (im Sinne der Bildung höherer kinetischer Einheiten) vorliegen. Diese Möglichkeit ist bei CH_2Cl_2 und CH_2J_2 offen zu lassen:

Methylenchlorid. $\eta(v-\omega) = 4{,}62 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_c}{M}} = 1{,}44$, $r = 2{,}78$ Å.

$$\delta_{ber} = 1{,}34 \text{ Å}.$$

Geometrisch berechnet sich für die Achsen senkrecht auf die *Cl—Cl*-Linie: $\delta_{max} = 1{,}5$ Å, für die Achse parallel der *Cl—Cl*-Linie: $\delta_{min} = 0{,}6$ Å $\left(\triangleq \frac{CH_2\text{-Schwerpunkt} - Cl_2\text{-Schwerpunkt}}{2}\right.$; vgl. Rechnung bei Methylchlorid$\left.\right)$, so daß man auf einen Mittelwert nicht ohne weiteres schließen kann. Da aber δ_{ber} zwischen δ_{max} und δ_{min} liegt, ist keine bedeutende Abweichung zu erwarten.

Ähnlich bei Methylenjodid:

$\eta(v-\omega) = 4{,}07 \cdot 10^{-4}$, $\sqrt{\frac{T_c}{M}} = 1{,}02$, $r = 3{,}11$ Å.

$$\delta_{ber} = 1{,}26 \text{ Å}.$$

Geometrisch: $\delta_{max} = 1{,}9 - 2$ Å, $\delta_{min} = 0{,}7$ Å.

In diesen beiden Fällen steht die Alternative offen: entweder keine Assoziation und kein Dipolwiderstand, oder sowohl Assoziation wie auch Dipolwiderstand. Diese letztere Möglichkeit kommt bei der Rechnung nicht eindeutig zum Vorschein, weil δ_{ber} durch Assoziation vergrößert, durch Dipolwiderstand verkleinert wird; sie wird aber durch den Vergleich mit den anderen Halogenderivaten von Methan nahegelegt.

Der Überblick über die Halogenderivate mit steigender Halogenzahl zeigt, daß eine Assoziation nicht anzunehmen ist, wenn 3 oder 4 Halogene an einem *C*-Atom hängen. $CHCl_3$ und $CHBr_3$ sind monomolekular und zeigen Dipolwiderstand, das Bromid mehr als das Chlorid. Dem entspricht die schon früher (II, S. 40) angegebene Anomalie, daß das mechanische Modell für CBr_4 eine zu kleine Viskosität (Dipolwiderstand) ergibt, während CCl_4, wie oben gezeigt wurde, sich wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält.

Da die Monohalogenderivate sich als bimolekular erweisen, wird ein Einfluß des Halogenmomentes auch bei Dihalogenverbindungen anzunehmen sein; wenn er bei der Rechnung nicht deutlich in Erscheinung tritt, so kann dies darauf zurückgeführt werden, daß Doppelmoleküle vorhanden sind, die einen „Dipolwiderstand" zeigen.

2. Monomolekulare Stäbchenmoleküle.

Bei paraffinartigen Kettenmolekülen kann die Berechnung von η_{trans} und $\frac{\eta_{trans}}{\eta_{rot}}$ (vgl. S. 438) nur dann bequem durchgeführt werden, wenn das Achsenverhältnis nicht wesentlich unter 5 : 1 liegt, oder wenn das Molekül annähernd als kugelig angesehen werden kann. In beiden Fällen tritt ein Ausdruck von der Form

$$c \cdot \left(1 + \frac{\eta_{rot}}{\eta_{trans}}\right) \qquad \text{bzw.} \qquad r \cdot \left(1 + \frac{\eta_{rot}}{\eta_{trans}}\right)$$

(wo c die halbe Länge des Moleküls bedeutet) in der Viskositätsformel auf, der weiter als Γ bezeichnet wird. Es ist dann

$$\eta(v-\omega) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{RT_c}{M}} \cdot \Gamma. \qquad (4)$$

Γ wird durch die Molekülform, die innere Massenverteilung und eventuell durch den Einfluß der Dipolmomente bestimmt.

Da das vorhandene experimentelle Material bei aliphatischen Verbindungen hauptsächlich unter den Gliedern von C_2 aufwärts bis zu mäßigen Kettenlängen vorliegt, wird die Prüfung im nachstehenden so vorgenommen, daß Γ in Å-Einheiten für Paraffinkohlenwasserstoffe von bestimmter *C*-Zahl berechnet wird und die Γ-Werte der entsprechenden Verbindungen mit gleicher *C*-Zahl verglichen werden.

In die folgenden Tabellen[1]) sind die Γ-Werte der Ester, Äther, Ketone und von Diäthylsulfid (in Å) aufgenommen worden. Für die Ester sind vorläufig die Mittelwerte verschiedener Ester mit gleicher *C*-Zahl verwendet worden.

Während bei den Ketonen die Länge die gleiche ist wie bei den Paraffinen mit gleicher

1) Die eingeklammerten Zahlen bei den Paraffinen sind interpoliert. — Die für die Rechnung erforderlichen Schmelzpunkte sind bei Stoffen, wo sie nicht experimentell bekannt waren, mit Hilfe vergleichbarer Verhältnisse von $\frac{\text{Siedepunkt}}{\text{Schmelzpunkt}}$ berechnet worden.

C-Zahl, ist bei den Estern und Äthern die Verlängerung durch den Kettensauerstoff zu berücksichtigen, d. h. die für diese Stoffe eingesetzte Zahl ist mit der des Paraffins, das ein C mehr enthält, zu vergleichen. Diäthylsulfid liefert einen größeren Wert als der Äther, im Einklang damit, daß die Molekülläge wegen $C—S > C—O$ größer ist.

Tabelle I.

Monomolekulare Stäbchenmoleküle.

C-Zahl	Paraffin	Ester	Äther[1]	Keton	Sulfid
4	—	8,0	7,1	7,6	9,4[2]
5	9,0	8,8	8,5	8,1	—
6	9,3	10,7	9,7	—	—
7	9,95	11,3	—	—	—
8	10,4[3]	12,2	12,0	—	—
9	12,35	14,2	—	—	—
10	13,55	15,5	14,55	—	—
11	15,2	16,7	—	14,2	—
12	17,9	—	—	—	—
13	(18,5)	—	—	—	—
14	(20,3)	21,9	—	—	—
15	(22,1)	—	—	—	—
16	23,7	—	—	—	—
17	(26,3)	—	—	—	—
18	29,4	—	—	—	—
19	(31,3)	—	—	—	—
20	(34)	38,2[4]	—	—	—
21	(36,7)	—	—	—	—
22	39,6	—	—	—	—

1) Die Winkelung bei O wirkt sich offenbar auf die Molekülform nicht anders aus als der Tetraederwinkel bei C.

2) Für Dimethylsulfid berechnet sich aus $\eta(v-\omega)\cdot 10^4 = 5{,}44$, $\sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}75$, $r = 2{,}89$ Å, $\delta = 1{,}58$ Å, während sich geometrisch unter der Annahme, daß die Winkelung beim Schwefel wie bei Sauerstoff $\sim 110°$ beträgt, $\delta_{max} = 1{,}4$ und $\delta_{min} = 0{,}5$ ergeben, so daß ein bimolekulares Modell als wahrscheinlich erscheint.

3) Nach Thorpe und Rodgers bei tieferer Temperatur.

4) Äthylstearat. Die Herstellung eines besonders reinen Präparates und seine Messung verdanken wir Herrn Dr. K. Brandt.

3. Bimolekulare Stäbchenmoleküle.

Rechnet man Γ bei aliphatischen Monohalogenverbindungen mit endständigem Halogen, so findet man die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Γ-Werte.

In der folgenden Tabelle II sind links vom Strich die Γ-Werte für die Halogenverbindungen angegeben, die sich für das monomolekulare Modell berechnen, und daneben die Anzahl der Kohlenstoffatome, die ein Paraffinkohlenwasserstoff besitzt, dem derselbe Γ-Wert zukommt (vgl. Tabelle 1). Rechts vom Strich findet man die Γ-Werte für ein bimolekulares Modell und die C-Zahl des Paraffins mit dem gleichen Γ.

Tabelle II.

Halogenverbindungen.

	$\Gamma_{monomol}$	Vergleichbare C-Zahl des Paraffins	Γ_{bimol}	Vergleichbare C-Zahl des Paraffins
Propylchlorid . .	8,0	~ 4	11,3	8–9
Propylbromid .	8,0	~ 4	11,3	8–9
Propyljodid . . .	8,1	~ 4	11,5	8–9
n-Butylbromid	8,55	~ 5	12,1	9
n-Decyljodid . .	19,1	13–14	27,0	17–18
n-Dodecyljodid	23,3	16	33,0	19–20

In Tabelle III bezieht sich die erste Spalte auf die C-Zahl des untersuchten Merkaptans. Im übrigen ist die Tabelle wie Tabelle II angeordnet.

Tabelle III.

Aliphatische Merkaptane.

C-Zahl des Merkaptans	$\Gamma_{monomol}$	Vergleichbare C-Zahl des Paraffins	Γ_{bimol}	Vergleichbare C-Zahl des Paraffins
4	8,5	4–5	12	8–9
5	9,2	~ 6	13	9–10
6	9,9	~ 7	14	10–11
7	11,3	8–9	16	11–12
8	12,7	9–10	18	12–13
9	14,8	10–11	21	14–15

Betrachtet man in den vorstehenden Tabellen die zu dem gleichen Γ-Wert gehörigen Paraffine und ihre Halogenderivate bzw. die entsprechenden Merkaptane, so findet man, daß die monomolekular berechneten Werte zu langen Kohlenwasserstoffketten entsprechen, obwohl man wegen der asymmetrischen Lage des Halogen- bzw. S-Atoms eine Verkleinerung von Γ gegen die Kohlenwasserstoffkette derselben C-Zahl zu erwarten hat $\left(\text{da } \eta_{rot} \text{ proportional } \frac{1}{\delta}\right)$. Dies führt dazu, die Existenz von linearen Doppelmolekülen anzunehmen, deren Mitte die einander gegenüberstehenden Dipolenden bilden. Bei den Verbindungen mit längerer Kette, z. B. bei Dodecyljodid und Nonylmerkaptan, zeigt das Substitutionsprodukt ein größeres Γ als ein Paraffin von der doppelten C-Zahl, wie nach Obigem zu erwarten.

Cetylalkohol ($C_{15}H_{31}CH_2OH$). Man findet

$$\eta(v-\omega)\cdot 10^4 = 27{,}0, \quad \sqrt{\frac{T_e}{M}} = 1{,}155,$$

so daß

$$\Gamma_{monomol} = 48{,}2 \text{ Å} \quad \text{und} \quad \Gamma_{bimol} = 68{,}2 \text{ Å}$$

ist.

Das Paraffin C_{16} besitzt einen Γ-Wert 23,7 Å, so daß die monomolekulare Einheit nicht in Frage kommt. Der Kohlenwasserstoff $C_{34}H_{70}$ hat

den Γ-Wert 69,4 Å, in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen bimolekularen Wert.

Stearinsäure ($C_{17}H_{35}CO_2H$). Die in einem Intervall von 10° vom Schmelzpunkt an durch Herrn W. Herz vorgenommenen Versuche — bei denen die lineare Batschinskische Beziehung gilt — liefern $\eta(v-\omega)\cdot 10^4 = 33{,}6$. Die Rechnung wurde für das Doppelmolekül (halbe Länge $c = 26$ Å, aus den Röntgendaten für Laurinsäure berechnet) mit Hilfe Formel (11), l. c. II, S. 39 durchgeführt, wobei für den Zylinderradius (a) wie für δ die Werte verwendet wurden, die bei den Paraffinketten erhalten worden waren. Man erhält für $\eta(v-\omega)\cdot 10^4$ den Wert 32,2, wieder in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem empirischen Wert.

Essigsäure. $\eta(v-\omega)\cdot 10^4 = 6{,}38$,

$$\sqrt{\frac{T_c}{M}} = 2{,}2, \quad r = 2{,}77 \text{ Å}.$$

Daraus $\delta_{ber} = 1{,}62$ Å.

Geometrisch erhält man für δ Werte zwischen 0,9 und 1,3 Å, so daß δ_{ber} zu groß ist. Dies legt nahe, eine Assoziation wie bei der Stearinsäure anzunehmen, wie sie auch bei der Essigsäure als erwiesen gilt.

Berechnet man Γ für das Doppelmolekül, so ergibt sich 8,4 Å, im Einklang mit den Γ-Werten für eine aliphatische Verbindung von der Länge $\sim C_5$.

Blausäure. $\eta(v-\omega)\cdot 10^4 = 6{,}49$,

$$\sqrt{\frac{T_c}{M}} = 3{,}1, \quad r = 2{,}29 \text{ Å}.$$

Rechnet man wegen des gestreckten Molekülbaues mit der Formel (8) in l. c. II, S. 35 für ein Hantelmolekül, so erhält man $\delta_{ber} = 2{,}29$ Å. Aus den bekannten Abständen für $C{-}N$ und $H{-}N$ ergibt sich $\delta_{geom} < 1$ Å, so daß das monomolekulare Modell, wie bereits früher (l. c. II, S. 40) angedeutet, nicht in Betracht kommt, wieder im Einklang mit den chemischen Erfahrungen.

Anmerkung. Die Behauptung, daß gewisse Flüssigkeiten bimolekular sind, steht weder im Widerspruch damit, daß einige von ihnen der Eötvösschen Regel gehorchen, noch damit, daß sie in Lösung monomolekular sind.

Bindung bzw. Zerfall von Doppelmolekülen brauchen nicht mit einer Wärmetönung verknüpft zu sein, die dem Betrag der Dipolbindung quantitativ entspricht, sondern es ist möglich, daß ein Teil der Energie von den Hauptvalenzbindungen geliefert oder aufgenommen werden kann.

Auch wenn man annimmt, daß die Gültigkeit der Eötvösschen Regel bedeutet, daß in der Oberflächenschicht die kinetische Einheit monomolekular ist, muß nicht dieselbe Einheit in der Oberfläche und im Innern der Flüssigkeit vorausgesetzt werden. Dasselbe gilt für den Vergleich der homogenen Flüssigkeit mit der Lösung.

Der eine von uns (H.) möchte auch an dieser Stelle der Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware (U. S. A.), verbindlichsten Dank für die Unterstützung aussprechen, durch die die vorstehende Arbeit sehr erleichtert worden ist.

Nachtrag.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurden die in der nachstehenden Mitteilung beschriebenen neuen Versuche durchgeführt. Eine Diskussion der Versuchsergebnisse verlangt zweifellos ein größeres Material.

Hier möchten wir nur im allgemeinen andeuten, daß ein enger Zusammenhang zwischen Molekülassoziation und elektrischem Viskositätseffekt zu bestehen scheint. Die Gültigkeit der Batschinskischen linearen Beziehung zwischen Fluidität und spezifischem Volumen betrachten wir als einen Hinweis darauf, daß bei solchen Flüssigkeiten wohldefinierte kinetische Einheiten anzunehmen sind. In den oben durchgerechneten Fällen fanden wir entweder monomolekulare oder bimolekulare kinetische Einheiten (auch temperaturabhängige Mischung der beiden scheint vorzukommen, z. B. Stearinsäure bei höherer Temperatur). Die Frage nach der gegenseitigen Orientierung der beiden Hälften eines Doppelmoleküls konnte in den diskutierten Fällen so beantwortet werden, daß sich die an der Assoziation beteiligten Dipolmomente antiparallel stellen. In diesem Sinne sollten z. B. die aus den Monohalogenderivaten der Paraffine entstehenden Doppelmoleküle das Gesamtmoment Null haben. Es soll aber dabei noch die eventuelle Dipolwirkung der benachbarten Moleküle berücksichtigt werden.

Besteht die Flüssigkeit aus kleinen Molekülen, so sind die Dipolmomente im Raum relativ dicht verteilt und es erscheint möglich, daß die Dipolbindung im Doppelmolekül (d. h. die Antiparallelität) von den nahen Dipolen benachbarter Moleküle gestört wird, und zwar in der Weise, daß das resultierende Dipolmoment der Doppelmoleküle nicht verschwindet. Dagegen kann die antiparallele Dipolbindung bei größeren Molekülen (z. B. mehrgliedrigen C-Ketten) ungestört bestehen. Dem entspricht experimentell, daß der elektrische Effekt (vgl. Tabelle in nachstehender Mitteilung) bei Äthyljodid sehr groß ist, während er bei Butyljodid verschwindet.

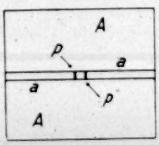
(Eingegangen 19. März 1934.)

Elektrostatischer Viskositätseffekt bei Flüssigkeiten.

Von R. O. Herzog, H. Kudar und E. Paersch.

Kürzlich sind von uns Versuche mitgeteilt worden[1]), bei denen ein elektrostatischer Viskositätseffekt bei Flüssigkeiten aufgetreten war. Die Kapillare eines gewöhnlichen Viskosimeters befand sich zwischen zwei Elektroden (Abstand zwischen diesen 2,5 cm, Gleichspannung von 42—44 kV). Bei der Wiederholung der Versuche mit einer größeren Anzahl von Viskosimetern zeigte sich, daß in den Glaskapillaren neben der Elektrostriktion (deren Einfluß auf den gefundenen Effekt durch geeignete Dimensionierung des äußeren Durchmessers der Kapillare klein gehalten werden kann) noch andere Störungen, wie lokale dielektrische Anisotropie, hervorgerufen beim Ziehen der Kapillaren, vorhanden sind, die die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verhindern können.

Deshalb wurde eine Anordnung gewählt, bei der das elektrische Feld unmittelbar auf die Flüssigkeit wirkt. — Zwischen zwei 10 cm langen Glasblöcken (A) von rechteckigem Querschnitt liegen parallel zur Längsachse zwei zueinander parallele, 0,5 mm dicke Platinbleche (p) von der Länge der Glasblöcke in einem gegenseitigen Abstand von 0,5 mm (s. Figur).



Es bilden also die beiden Platinbleche und die beiden Glasblöcke eine Kapillare von quadratischem Querschnitt. Zugleich können die Platinbleche als Elektroden dienen. Die Platinbleche sind je an eine Glasplatte (a) von 0,5 mm Stärke angekittet, diese wiederum mit den Glasblöcken zu einem Stück verkittet. Der so gebildete Block ist an seinen Enden durch je einen Konusschliff mit den Niveaugefäßen verbunden. Die Zuleitungen zu den Platinelektroden gehen durch die Glasblöcke hindurch.

Das Viskosimeter befand sich während des Versuches in einem Paraffinthermostaten. Die Versuchstemperaturen lagen um 22 °C, mit einer jeweiligen Genauigkeit von $\pm 0{,}05$ °. Es wurden abwechselnd Versuche mit und ohne Feld gemacht. Die angelegte Spannung betrug immer 110 Volt (Akkumulatorenbatterie). Die wiedergegebenen Zahlen sind die Mittel aus einer Reihe von Versuchen.

1) Naturwiss. **21**, 662, 1933.

	Durchflußzeit in Sek. ohne Spannung	mit 110 V. Spannung	
1. Hexan	164,4 (± 0,1)	164,4 (± 0,1)	
2. Zyklohexan	407,2 (± 0,3)	407,5 (± 0,2)	
3. Tetrachlorkohlenstoff	204,0 (± 0,2)	204,0 (± 0,2)	
4. Chloroform	130,4 (± 0,1)	130,6 (± 0,2)	
5. Pentachloräthan	447,5 (± 0,1)	448,2 → 448,8	durchschnittlich je 5 Versuche
6. Trimethylenchlorid	284,2 (± 0,1)	290,2 → 290,8	
7. Trimethylenbromid	336,2 (± 0,3)	336,7 → 338,2	
8. Diäthyläther	115,8 (± 0,1)	138,5 → 134,5	
9. Dibutyläther	304,5 (± 0,1)	306,1 → 305,3	
10. Orthodichlorbenzol	345,6 (± 0,2)	347,1 → 348,9	
11. Äthyljodid	106,1 (± 0,1)	124,2 (± 0,3)	
12. Butyljodid	183,9 (± 0,1)	183,6 (± 0,2)	
13. Decyljodid	844,4 (± 1,7)	844,6 (± 1,6)	

Hexan (1.), Zyklohexan (2.) und Tetrachlorkohlenstoff (3.) zeigen keine Einwirkung beim Anlegen des Feldes, was den früher erhaltenen Ergebnissen entspricht. Die untersuchten Dipolflüssigkeiten zeigen mit Ausnahme von 12. und 13. deutliche Verlängerungen der Durchflußzeiten im elektrischen Felde. Bei 5. bis 10. wurde beim wiederholten Anlegen der Spannung ein Gang in der Durchflußzeit beobachtet.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

(Eingegangen 19. März 1934.)

Über die Abhängigkeit des „Dampfdruckes" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes.

Von Max Trautz und Heinrich Ader.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Inhalt.

A. Einleitung und Aufgabe.
1. Bedarf und Wert einer überkritischen „Dampfdruck"kurve.
2. Notwendigkeit der Wahl einer konstanten Größe (v).
3. Festlegung des Betrages des konstanten Volumens.
4. Mangel eines theoretischen Kriteriums bezüglich überkritischen Kurvenverlaufs, wenn v_k zur Messung dient. Prüfung einer Vermutung über den zu erwartenden Kurvenverlauf auf experimentellem Wege.
B. Meßverfahren.
1. Grundsätzliches der Messung.
2. Apparatur.
C. Messungsergebnisse.
1. Korrektionen, Genauigkeit und Vergleich mit anderen Autoren.
2. Verlauf der überkritischen „Dampfdruck"kurve.
D. Zusammenfassung.

A. Einleitung und Aufgabe.

1. Bedarf und Wert einer überkritischen „Dampfdruck"kurve. Verwendung der Dampfdruckkurve hat sich allgemein für die Thermodynamik in den verschiedensten Fällen als außerordentlich nützlich erwiesen. Alle Anwendungsmöglichkeit jedoch hörte bisher mit dem Ende der Dampfdruckkurve bei T_k auf. Da man aber einer Erweiterung ihrer Anwendbarkeit gerade oberhalb T_k dringend bedarf, war zu prüfen, ob sich die „Dampfdruckkurve" mindestens mit ähnlichen thermodynamischen Eigenschaften nicht durch zweckmäßige neue Definition auch auf Temperaturen oberhalb T_k erstrecken ließe.

2. Notwendigkeit der Wahl einer konstanten Größe. Allgemein wird der Zustand einer Phase von den drei Größen p, v und T beherrscht. So ergibt sich über T_k die Notwendigkeit, eine dieser drei Größen konstant zu halten. Wünscht man oberhalb T_k eine p, T-Kurve zu gewinnen, so ist das Volumen des Systems konstant zu halten.

3. Festlegung des Betrages des konstanten Volumens. Das kritische Volumen ist unseres Erachtens das einzige in bezug auf T_k irgendwie von Natur ausgezeichnete Volumen, das hier in Frage kommen kann.

4. Mangel eines theoretischen Kriteriums über den Verlauf der dann zu erwartenden $(p, T)_{v_k}$-Kurve. Insbesondere gibt es keine aus der üblichen Theorie ableitbare Forderungen, die eine allgemeingültige Aussage darüber macht, ob sich die Dampfdruckkurve bei Wahl von v_k ohne Knick bei T_k fortsetzt, dort einen Wendepunkt in der Kurve aufweist oder dgl. M. Trautz hat nun im Anschluß an die T-Funktion der Gasreibung und Symmetrieerwägungen die Vermutung ausgesprochen, deren Zutreffen an sich keineswegs notwendig ist, daß sich die $(p, T)_{v_k}$-Kurve oberhalb T_k bestimmt ohne Knick fortsetzt und vermutlich in T_k einen Wendepunkt hat. Beides scheint, wie unsere Messungen zeigen, in der Tat zuzutreffen; wir werden aber die Messungen noch sehr viel weiter auf andere Stoffe ausdehnen in Anbetracht der sehr weiten Konsequenzen, die diesen Vermutungen zukämen, wenn sie sich auch weiterhin bestätigen.

B. Meßverfahren.

Zur Prüfung der vermuteten Gesetzmäßigkeit diente Kohlendioxyd (99,8 Proz. CO_2, Rest Luft), dessen kritische Größen in einem bequem zugänglichen Temperaturgebiet liegen.

1. Grundsätzliches der Messung. Eine genau definierte Menge Kohlendioxyd wird in einer einseitig zugeschmolzenen, starkwandigen Glaskapillare mit Hg als Drucküberträger gegen eine N_2-Bombe, die den Betriebsdruck liefert, geschaltet. Druck und Temperatur in Hochdruckkapillare, die in heizbarem Wasserthermostaten eingebaut ist, werden an Präzisionsinstrumenten abgelesen. Mit einer vorher genau bestimmten, sonst aber beliebigen in die Kapillare eingefüllten Kohlendioxydmenge wird zunächst die Dampfdruckkurve reproduziert und auch oberhalb T_k die p, T-Abhängigkeit messend verfolgt. Die eingefüllte Gasmenge wird nach dieser ersten Messung aus der Apparatur wieder entfernt, eine zweite vom kritischen Volumen wenig verschiedene Kohlendioxydmenge in die Kapillare eingefüllt und in der gleichen Weise verfahren wie vorher. Bei einer dritten Messung wird mit möglichster Genauigkeit das kritische Volumen eingefüllt und mit diesem das T-Gebiet oberhalb T_k möglichst weit messend verfolgt. Zwei weitere Füllungen, die noch vorgenommen wurden, dienten der Stützung der bereits gewonnenen Ergebnisse.

2. Apparatur. Die Apparatur gliedert sich in zwei Teile, deren einer, vorwiegend aus Glas gebaut, der Reinigung und genauen volumetrischen Bestimmung der in den zweiten, nur der p, T-Messung dienenden, Hochdruckteil eingefüllten Gasmenge dient. Das Gas gelangt nach Reinigung in eine genaue Meßbürette, deren Temperatur auf $^1/_{10}{}^\circ$ sicher

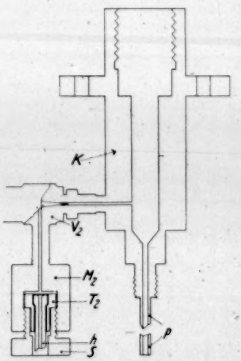


Fig. 1.

war; ein Manometer zeigt den jeweiligen Druck an. Die Verbindung mit einer Stahlflasche von etwa 2 Liter Inhalt stellt eine Glaskapillare her, die mit Schliff in ein Hochdruckventil eingepaßt ist. Von hier aus führt eine Stahlkapillare zu einer etwas größeren, mit Hg gefüllten Stahlflasche, die

an eine N_2-Bombe anschließt. Der Ausgang der letzten Stahlflasche endet in einer Muffe gleicher Konstruktion wie die in Fig. 1 mit M_2 bezeichnete. An das aus der Muffe herausragende Ende einer Glaskapillare h ist ein Preßluftschlauch angeschlossen, der wieder in einer Glaskapillare endet, die in der Muffe M_2 (Fig. 1) befestigt ist. Durch diese Muffe und das Hochdruckventil V_2 wird die Verbindung mit dem Kopf K, dem Hauptteil der Apparatur, hergestellt. Am Kopf K sitzt unten der 70 cm lange Fortsatz einer Stahlkapillare p, die in die mit Hg gefüllte Bombe hineinragt und mit ihr verschraubt ist. Zum Aufschrauben des Wasserthermostaten sitzt am Kopf K in zwei Drittel seiner Höhe ein Flansch, so daß sein oberer Teil in einen Thermostaten hineinragt. Dieser Teil des Kopfes nimmt die in Fig. 2b gezeichnete, starkwandige Hochdruckkapillare, die als Druckgefäß dient, mit Teller auf. Zwischen Kopf und Bombe sind ein Kreuz- und ein ⊤-Stück eingepaßt (Fig. 2a). Das erstere ist auf der einen Seite an eine N_2-Bombe, auf der anderen an das Präzisionsmanometer (P. T. R. geeicht) angeschlossen. Um dem Beobachter die Höhe des Quecksilberstandes in der Apparatur

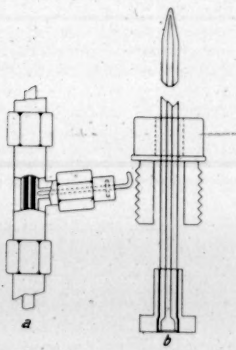


Fig. 2.

während der Drucksteigerung anzuzeigen, enthält das ⊤-Stück einen Kontaktstift, der durch das hochsteigende Hg kurzgeschlossen eine Alarmvorrichtung betätigt.

Das Meßverfahren ist hiernach klar.

C. Messungsergebnisse.

Die Beobachtungsergebnisse für die fünf verschiedenen, zur Messung benutzten Volumina sind in Tabelle I jeweils mit dem zugehörigen Volumen, bezogen auf das des Gases bei 0° und 760 mm Druck, und dem in der Meßbürette herrschenden Druck, reduziert auf 0° C, angegeben. In Fig. 3 sind die erhaltenen Meßpunkte eingetragen. Die Kurve unterhalb T_k stellt die Messungsergebnisse von Villard[1]), Kuenen und Robson[2]), Amagat[3]), Zelenyi und Smith[4]) sowie von Jenkin und Pye[5]) dar.

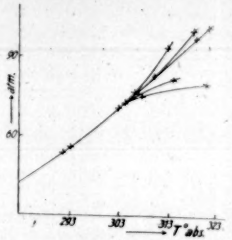


Fig. 3.

Die von uns reproduzierten Werte der Dampfdruckkurve schließen sich den Beobachtungen der genannten Autoren sehr gut an.

Tabelle I.

Erste Füllung. Druck in der Bürette 305,0 mm Hg. $v = 0{,}00830$.

t °C	18,60	22,20	25,70	29,53	34,50	48,00
p kg/cm² unkorrigiert	56,2	62,1	67,4	73,7	77,1	83,3
p atm korrigiert	53,9	59,6	64,8	76,9	75,2	80,2

Zweite Füllung. Druck in der Bürette 486,8 mm Hg. $v = 0{,}00524$.

t °C	27,45	32,90	41,00
p kg/cm² unkorrigiert	70,3	77,8	85,8
p atm korrigiert	67,6	74,8	82,6

Dritte Füllung. Druck in der Bürette 568,5 mm Hg. $v = 0{,}00441$.

t °C	28,60	33,80	45,90	48,70
p kg/cm² unkorrigiert	72,1	79,2	101,3	105,5
p atm korrigiert	69,3	76,2	97,6	101,7

Vierte Füllung. Druck in der Bürette 659,6 mm Hg. $v = 0{,}00422$.

t °C	26,42	36,93	45,29
p kg/cm² unkorrigiert	71,7	86,1	104,0
p atm korrigiert	68,9	82,8	100,2

Fünfte Füllung. Druck in der Bürette 719,3 mm Hg. $v = 0{,}00358$.

t °C	28,17	33,16	39,92
p kg/cm² unkorrigiert	70,2	79,9	97,3
p atm korrigiert	67,5	76,9	93,8

1) M. P. Villard, Ann. chim. Phys. (7) 10, 387, 1897.
2) J. P. Kuenen u. W. G. Robson, Phil. Mag. (6) 3, 149, 1902.
3) E. H. Amagat, Journ. Phys. (3) 1, 297, 1892; C. r. 114, 1097, 1892.
4) J. Zelenyi u. R. H. Smith, Physik. Zeitschr. 7, 667, 1906.
5) C. F. Jenkin u. D. P. Pye, Phil. Trans. (A) 213, 67, 1913.

1. Korrektionen, Genauigkeit. Die in Tabelle I mit $p_{unkorr.}$ bezeichneten p-Werte bedürfen noch einer Korrektion. Abgesehen vom Dampfdruck des Hg, der in dem fraglichen T-Gebiet innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, muß von den gemessenen p-Werten der Druck in Abzug gebracht werden, den die Hg-Säule in der Kapillare auf das Manometer ausübt. Der Druck dieser Säule beträgt 0,5 kg/cm² und wird von den gemessenen p-Werten abgezogen. Die so entstandenen Werte sind in Tabelle I auf Atmosphären umgerechnet mit $p_{korr.}$ angeführt. Weitere Korrektionsgrößen etwa infolge Ausdehnung des Hg und der Glaskapillare liegen innerhalb der Fehlergrenze und können vernachlässigt werden.

Die Genauigkeit der Messungen hängt von der Ablesegenauigkeit des Manometers ab. Es war ein Präzisionsmanometer mit einem Meßbereich von 0 bis 300 kg/cm² und P. T. R. geeicht, mit Ablesung auf kg/cm². Daraus ergibt sich eine mögliche Unsicherheit der Ablesegenauigkeit von maximal $\pm$ 0,3 kg/cm². Die Temperatur wurde mit einem $^1/_{10}$°-Thermometer abgelesen.

2. Verlauf der überkritischen „Dampfdruckkurve". Unter den so gemessenen „Dampfdruckkurven" ist eine (Fig. 3) auffallend ausgezeichnet, die mit dem konstanten Steigungsverhältnis. Die Dampfdruckkurve zusammen mit der v_k-Kurve[1]) enthält Fig. 4. Darin ist in T_k die Tangente an die Kurve gezogen. Es ist ersichtlich, daß sämtliche Meßpunkte mit Gewißheit die Fortsetzung der gezeichneten Tangente bilden.

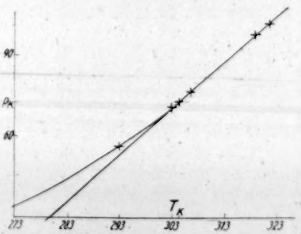


Fig. 4

Daß tatsächlich bei der v_k-Kurve das kritische Volumen der Messung zugrunde lag, möge Tabelle II zeigen, die das von uns bei der dritten Messung verwendete Volumen mit dem von anderen Autoren ermittelten kritischen Volumen vergleicht.

Tabelle II.

	Beobachter		
	Keesom[2])	Dorsmann[3])	Trautz und Ader
v_k	0,00443	0,00438	0,00441

1) Unter v_k-Kurve ist die mit v_k erhaltene überkritische „Dampfdruckkurve" zu verstehen.

2) Keesom, Comm. Phys. Lab. Leiden, S. 88, 1903.

3) Dorsmann, Diss. Amsterdam 1908.

D. Zusammenfassung.

1. Es wird Bedarf und Wert einer überkritischen „Dampfdruck"kurve aufgezeigt und die Notwendigkeit, von den drei den Zustand eines Gases charakterisierenden Größen eine, nämlich das Volumen, als konstant zu wählen, wenn man die p, T-Kurve weiter definieren will.

2. Da es außer dem kritischen Volumen kein in bezug auf T_k ausgezeichnetes Volumen gibt, wird an ihm die Möglichkeit der Prüfung einer über den $(p, T)_v$-Verlauf oberhalb T_k ausgesprochenen Vermutung erörtert.

3. Es ist kein theoretisches Kriterium vorhanden, das eine allgemeingültige Aussage über den Verlauf der $(p, T)_{v_k}$-Kurve oberhalb T_k macht, wenn v_k zur Messung verwendet wird. Deshalb wird eine Apparatur beschrieben, die eine experimentelle Prüfung der Frage ermöglicht.

4. Es werden mit der Apparatur vier von v_k verschiedene Gasmengen auf ihre $(p, T)_v$-Abhängigkeit untersucht und gefunden, daß die $(p, T)_v$-Kurve oberhalb T_k jedesmal in T_k einen Knick zeigt. Die Genauigkeit der Messungsergebnisse beträgt $\pm$ 0,3 kg/cm².

5. Nur bei Verwendung des kritischen Volumens zur „Dampfdruck"messung schließt die Kurve an die Dampfdruckkurve ohne Knick an und zeigt mit steigender Temperatur zunächst vollkommen geradlinigen Verlauf. (Theoretisch wird dp/dT bei höherem T fallen und zuletzt wieder konstant werden müssen.) Eine in T_k an die Kurve gelegte Tangente zeigt, daß sich alle Meßpunkte oberhalb T_k auf dieser Tangente vereinigen lassen.

6. Aus diesem Befund ist der Schluß zu ziehen, daß sich die zuerst von einem von uns (Trautz) ausgesprochene Vermutung bestätigt, die besagt, daß sich die Dampfdruckkurve bei Verwendung des kritischen Volumens zur Dampfdruckmessung von T_k ab ohne Knick fortsetzt und in diesem Punkt ihren Wendepunkt aufweisen dürfte. Diese Ergebnisse sind experimentell und theoretisch neu, und wenn sie sich, wie man erwarten wird, bei allen Dämpfen bewähren, thermodynamisch von beträchtlicher Bedeutung.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, den 11. März 1934.

(Eingegangen 21. März 1934.)

Zur Frage der Konstanz der Selensperrschicht-Photozellen.

Von Ludwig Bergmann.

Vor kurzem erschien in der Physikalischen Zeitschrift[1]) eine Arbeit von W. Grundmann und L. Kassner über „Untersuchungen an Selensperrschicht-Photozellen insbesondere im Hinblick auf „die Verwendung dieser Zellen zu meteorologischen Strahlungsmessungen", in der die Verfasser zu dem Resultat kommen, „daß die Selenphotozellen als Reaktionskörper für meteorologische Strahlungsmeßgeräte sowohl zu Momentanmessungen als auch zu Dauerregistrierungen ungeeignet sind". Da ich mich selbst mit der Entwicklung der betreffenden Photozellen beschäftigt habe, kann ich diesem Resultat in der sehr allgemein gehaltenen Form nicht beipflichten. Ich möchte deshalb im folgenden kurz auf den physikalischen Inhalt der genannten Arbeit eingehen und ihn mit eigenen Messungen vergleichen.

Zunächst ist zu sagen, daß sich die Messungen der Verfasser auf Selenphotozellen beziehen, die zwar normalerweise eine hohe Empfindlichkeit besitzen, jedoch für langdauernde starke Beleuchtung, verbunden mit großer Photostrombelastung, ungeeignet sind und infolgedessen bei Überlastung altern und in ihrer Empfindlichkeit nachlassen. Die SAF., Nürnberg, die die genannten Photoelemente herstellt, hat aber im letzten Jahr auch Zellen entwickelt, die zwar weniger empfindlich, dafür aber in ihrer Konstanz besser sind. Selbstverständlich haben auch diese Zellen wie alle bisher bekannten lichtelektrischen Zellen eine obere Grenze, über die hinaus sie nicht belastet werden dürfen, ohne daß eine Schädigung der Zelle eintritt. Ich möchte der Tabelle I auf S. 16 der zitierten Arbeit, die die Alterung zweier Zellen bei länger dauernder Beleuchtung angibt, ohne daß die Intensität der Beleuchtung oder der der Zelle entnommene Photostrom angegeben wird, eine Versuchsreihe gegenüberstellen, die von mir an zwei Selenphotozellen erhalten wurde. Beide Zellen hatten eine wirksame Oberfläche von 2,8 cm² und wurden während der Zeit von 147 Stunden mit 6000 Lux beleuchtet. Zelle 1 war dauernd kurzgeschlossen, was einer Photostromentnahme von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp. entspricht, während Zelle 2 offen war und nur während der Kontrollmessung an das Meßinstrument angeschlossen wurde. Die Konstanz der Zelle 1 ist als sehr gut zu bezeichnen, die Zelle 2 zeigt eine allerdings sehr geringe Alterung. Im Gegensatz zu diesen konstanten Zellen bringt die Tabelle II eine Versuchsreihe an Zellen, die zur Klasse der hochempfindlichen, weniger konstanten Zellen gehören. Die Zelle 3

[1]) Physik. Zeitschr. **35**, 16, 1934.

Tabelle I.

Alterungszeit in Stunden	Zelle I		Zelle II	
	$i \cdot 10^{-5}$ Amp.	Δi in Proz.	$i \cdot 10^{-5}$ Amp.	Δi in Proz.
0	38	0	39	0
24	38	0	39	0
48	38	0	39	0
71	38	0	38	−2,6
92	37,8	−0,6	38	−2,6
124	38	0	37	−5,1
140	38	0	37	−5,1
147	38	0	37	−5,1

in dieser Tabelle hatte eine wirksame Oberfläche von 9,7 cm² und wurde dauernd mit 5200 Lux belichtet; Zelle 4 hatte eine wirksame Oberfläche von 3,9 cm² und wurde mit 9000 Lux bestrahlt. Während der ganzen Zeit waren beide Zellen an die zugehörigen Meßinstrumente angeschlossen, also mit den in der Tabelle eingetragenen Photostromwerten belastet. Bei beiden Zellen tritt eine starke, sich einem Grenzwert nähernde Alterung ein. Die Zellen waren also überlastet. Die Tabelle III zeigt nämlich, daß die gleichen Zellen bei geringerer Belastung, d. h. einer Dauerbelichtung von etwa 100 Lux, völlig konstant sind. Die jetzt noch vorhandenen geringen Änderungen im Photostrom liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, da sich die Helligkeit der benutzten Lichtquelle nicht so genau konstant halten ließ.

Die Verfasser gehen in ihrer Arbeit im Zusammenhang mit diesen Alterungserscheinungen auch auf den Verlauf der Photostrom-Beleuchtungscharakteristik der Selenphotoelemente ein und weisen darauf hin, daß es unzulässig sei, derartige Kurven an ungealterten Zellen aufzunehmen. Sie bemerken, daß derartige, auch früher von mir gegebene Messungen zwecklos und unter Umständen sogar irreführend seien. Hierzu ist zu sagen, daß die bisherige Aufnahme der in früheren Arbeiten nicht nur von mir, sondern auch von anderen Autoren angegebenen Zellencharakteristiken lediglich den Zweck hatte, den speziellen Verlauf dieser Kurven zu

Tabelle II.

Alterungszeit in Stunden	Zelle III		Zelle IV	
	$i \cdot 10^{-4}$ Amp.	Δi in Proz.	$i \cdot 10^{-4}$ Amp.	Δi in Proz.
0	14,1	0	10,6	0
16	10,4	−27	9,28	−12,5
23	9,86	−30	9,06	−14,6
39	8,8	−37,6	8,66	−18,3
47	8,6	−39,1	8,68	−18,2
64	8,26	−41,5	8,53	−19,6
72	8,25	−41,6	8,4	−20,7
95	—	—	8,26	−22,1
120	—	—	8,13	−23,3
138	—	—	8,13	−23,3

Tabelle III.

Alterungszeit in Stunden	Zelle III $i \cdot 10^{-6}$ Amp.	Zelle III Δi in Proz.	Zelle IV $i \cdot 10^{-6}$ Amp.	Zelle IV Δi in Proz.
0	23,2	0	15,1	0
10	23,2	0	15,1	0
37	23,2	0	15,1	0
45	23,4	+0,9	15,2	+0,7
60	23,4	+0,9	15,2	+0,7

zeigen, d. h. mit anderen Worten die Abhängigkeit des Photostromes und der Photospannung von der Beleuchtungsstärke zu demonstrieren, wobei es natürlich selbstverständlich ist, daß die Zelle während der Messung weder überlastet noch sonst irgendwie beschädigt wird. In der Fig. 2 ihrer Arbeit bringen aber die Verfasser eine Photostromcharakteristik, die an einer gealterten Zelle aufgenommen wurde, indem von hohen Beleuchtungsstärken aus ohne Zwischenverdunklung der Zelle bis zu kleinen Helligkeiten herunter und dann sofort wieder zu großen Belichtungen herauf gemessen wurde. Die Verfasser erhalten zwei stark divergierende Geraden und deuten deren Divergenz durch die während der Messung sich abspielenden „Alterungsvorgänge". Liegen aber bei einer solchen Photostrom-Beleuchtungscharakteristik die Meßpunkte auf einer Geraden, so ist das ein Zeichen dafür, daß sich der Photostrom stets linear mit der Beleuchtung ändert. Wenn aber die vorher gealterte, d. h. unempfindlicher gewordene Zelle sich während der Aufnahme der Charakteristik regenerieren, also wieder empfindlicher werden soll, so hätten sich nur gekrümmte Kurven und keine Geraden als Charakteristik ergeben können, da ja der Photostrom zeitlich nicht mehr der Beleuchtung proportional ist infolge der sich von Meßpunkt zu Meßpunkt verändernden Zellenempfindlichkeit. Die von den Verfassern als Charakteristiken wiedergegebenen Geraden lassen sich nur so deuten, daß im Nullpunkt bei kleinen Beleuchtungen eine unstetige Änderung der Zellenempfindlichkeit eingetreten ist. Rechnet man übrigens für den aufsteigenden Ast der Charakteristik die Zellenempfindlichkeit in Amp./Lux cm² aus, so erhält man einen Wert, der nur ein Zehntel des für solche Zellen gültigen Durchschnittswertes der Empfindlichkeit beträgt, so daß ich zu dem Schluß komme, daß die benutzten Zellen irgendwelche Schäden aufzuweisen hatten und nicht als normal anzusehen sind.

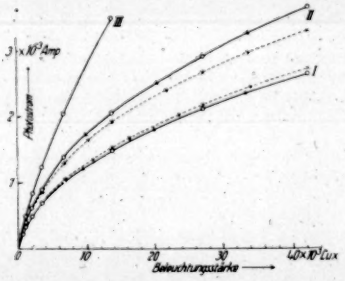
Ich habe an den von mir einer Dauerbelastung unterworfenen und in den oben wiedergegebenen Tabellen besprochenen Zellen nach der Alterung und auch zum Teil vorher Photostrom-Beleuchtungscharakteristiken aufnehmen lassen. Sie zeigen ein ganz anderes Aussehen. Die Meßwerte sind in der Tabelle IV zusammengestellt. Die Pfeile deuten an, in welcher Aufeinanderfolge die einzelnen Meßpunkte, zwischen denen etwa 15–20 Sekunden Zeitdifferenz liegt, erhalten wurden. Der Eigenwiderstand des benutzten Meßinstrumentes betrug 10 Ohm. Die Zelle 1 lieferte nach der Alterung eine Charakteristik, die mit der vor derselben aufgenommenen praktisch übereinstimmt. Die Charakteristik der gealterten Zelle 2 fällt ebenfalls im aufsteigenden und absteigenden Ast zusammen. Interessant ist dagegen der Verlauf der Charakteristik bei der stark gealterten und inkonstanten Zelle 3. Die betreffenden Messungen sind in der Figur graphisch wiedergegeben. Die Kurven I wurden direkt nach der Alterung aufgenommen. Die im aufsteigenden Sinne durchgemessene Kurve liegt etwas über der vorher im absteigenden Sinn gemessenen Kurve, d. h. es setzt während der Messung bereits eine geringe Regeneration der Zelle ein. Die Kurven II sind nach 24stündiger Dunkelregeneration an der gleichen Zelle aufgenommen. Hier liegt der zuerst aufgenommene absteigende Ast über dem im Anschluß daran durchgemessenen aufsteigenden Ast, d. h. die Zelle altert bereits während dieser Messung. Die Kurve III gibt schließlich eine Charakteristik wieder, die mehrere Tage vor der Alterung der Zelle aufgenommen wurde.

Tabelle IV.

Photostrom $\times 10^{-5}$ Amp.

Beleuchtungsstärke in Lux	Zelle I vor Alterung	Zelle I nach 140 Stunden Alterung		Zelle II nach 147 Stunden Alterung		Zelle III vor Alterung	Zelle III nach 72 Stunden Alterung		Zelle III nach 24 Stunden Regeneration		Zelle IV nach 138 Stunden Alterung	
42500	279	276	270	246	243	650	261	268	360	324	282	288
27200	199	198	198	183	183	510	210	215	288	264,9	225	228
13880	114,5	114	113,4	110,4	110,4	349	148,8	153	204	191,4	154,2	154,5
6800	60	60,3	60,0	59,4	60	204	101,1	102	138	129,9	93,9	93,9
3470	31	31,5	31,2	30,6	30,6	124	68,7	68,7	88,5	85,8	55,8	55,8
2100	19	19,5	19,5	19,2	19,2	86	49,8	49,5	60,6	60	36	35,7
1180	10,8	10,8	11,0	11,1	11,1	48	33,3	33	39,0	37,8	21,3	21
664	6,3	6,15	—	6	—	27	21	—	23,7	—	12	—

Ähnliche Verhältnisse lieferte Zelle 4. Aus diesen Kurven geht hervor, daß sie um so mehr gekrümmt sind, je stärker die Zelle gealtert ist, so daß die Vermutung naheliegt, daß die Alterung der Zelle im wesentlichen auf einer Erhöhung des Zellenwiderstandes beruht.



Dies steht auch im Einklang damit, daß erfahrungsgemäß solche Zellen leichter altern, die einen hohen Eigenwiderstand haben. Messungen zur Klärung dieser an sich sehr wichtigen Frage sind zur Zeit hier im Institut im Gange.

Mit wenigen Worten will ich noch auf die in der Fig. 3 von den Verfassern in der zitierten Arbeit wiedergegebene sonderbare diskontinuierliche Charakteristik eingehen. Ich konnte eine solche Kurve weder mit gealterten noch ungealterten Zellen erhalten, vorausgesetzt, daß jede Erwärmung der Zelle bei der Messung vermieden wurde. Ich vermute, daß die Sprünge in der von den Verfassern gefundenen Kurve hauptsächlich von Erwärmungserscheinungen herrühren, da die benutzten Zellen einen negativen Temperaturkoeffizienten haben, falls nicht andere unkontrollierbare Vorgänge noch mitgespielt haben.

Ich möchte meine Ergebnisse so zusammenfassen: Die Behauptung, die Selenphotoelemente seien für Momentan- sowie Dauermessungen in der Meteorologie nicht brauchbar, kann ich nicht anerkennen. Die Zellen, insbesondere die neuere, weniger empfindliche Form, sind bis zu bestimmten Photostromstärken, d. h. bis zu gewissen Beleuchtungsstärken, konstant. Die Zellen dürfen einer höheren Belichtung längere Zeit nicht ausgesetzt werden. Will man daher große Helligkeiten messen, so ist es notwendig, die Zellen durch vorgesetzte Graufilter bzw. Blenden vor zu starker Belastung zu schützen. Bei der Benutzung von Blenden ist selbstverständlich darauf zu achten, daß die Zelle auch dann noch voll ausgeleuchtet wird, was sich ohne Schwierigkeit erreichen läßt. Würde man z. B. bei der Messung der maximalen Beleuchtungsstärke des direkten Sonnenlichtes etwa in der Größenordnung von 10^5 Lux diese Helligkeit um 94 Proz. abschwächen, so liefert die abgeschwächte Strahlung bei einer Photozelle von nur 2,8 cm² Oberfläche noch etwa $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp. Photostrom, der ohne Schädigung von der Zelle ausgehalten wird. Der Nachweis von Photoströmen in dieser Größenordnung kann mit verhältnismäßig groben und unempfindlichen Instrumenten geschehen, die jedenfalls sich in der Bedienung einfacher und im Preis geringer stellen als die Elektrometeranordnungen, die man bisher zu Strahlungsmessungen in Verbindung mit Alkalizellen benutzte. Schließlich bleibt noch der andere Weg offen, mehrere Selenphotoelemente parallel zu schalten, um durch die Vergrößerung der wirksamen Zellenoberfläche die Abschwächung der einfallenden Strahlung wieder zu kompensieren.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, März 1934.

(Eingegangen 12. März 1934.)

Über das stimmgabelgesteuerte Magnetron.

Von Bohuslav Pavlík.

Unter dem Magnetron versteht man eine Elektronenröhre – mit zylindrischer Anode und fadenförmig gebildeter Kathode –, die sich in einem homogenen Magnetfelde, dessen Kraftlinien parallel zur Kathode verlaufen, befindet[1]). Die Steuerung der Elektronenbewegung (des Anodenstromes) wird durch das Magnetfeld in ähnlicher Weise wie durch die Gitterspannung bei Dreielektrodenröhren besorgt.

Infolgedessen kann das Magnetron zur Erzeugung sehr kurzer elektromagnetischer Wellen[2]), zur Verstärkung und Erzeugung elektromagnetischer Schwingungen größerer Wellenlänge[3]) verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wird eine Magnetronschaltung zur Erzeugung der von einer Stimmgabel stabilisierten Schwingungen angegeben (Figur).

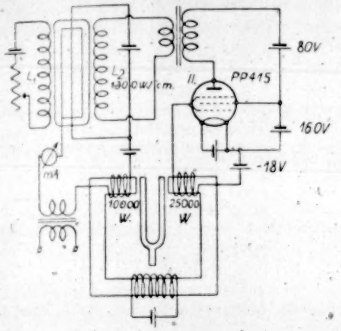
Man kann bei dieser Schaltung von zwei verschiedenen Spulen Gebrauch machen: von einer Spule L_1 zur Einstellung des kritischen Magnetfeldes und von einer anderen L_2 für Rückkopplung. Beide Funktionen kann aber eine und dieselbe Spule übernehmen. Es ist noch eine weitere Abänderung möglich, wenn man einen Kondensator (4–$8\,\mu$F) als Kopplungselement verwendet.

1) A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 32, 1921.

2) A. Žáček, Jahrb. d. drahtl. Tel. 32, 172, 1928; Časopis pro pěstování matem. a fysiky **53**, 378, 1924.

3) Proc. Inst. Radio Eng. **13**, 159, 1925.

In diesem Falle ist es notwendig, eine Drosselspule in Reihe mit der Vormagnetisierungsstromquelle einzuschalten, um die Wechselströme nur durch die Spule fließen zu lassen.



Die Theorie eines mit Stimmgabel gesteuerten Dreielektrodenröhrengenerators wurde von Y. Watanabe[1]) durchgeführt. Die Resultate kann man auch auf ein stimmgabelgesteuertes Magnetron einfach übertragen, wenn man nur die oben erwähnte Analogie zwischen der magnetischen und elektrostatischen Steuerung berücksichtigt. Wie man leicht einsieht, sind die Magnetronkennlinien den Gitterkennlinien bei Dreielektrodenröhren völlig analog: wenn nämlich die Kathodentemperatur konstant und die Anodenspannung auch konstant und höher als die Sättigungsspannung gehalten wird und nur das Magnetfeld geändert wird, so stimmen die den einzelnen Anodenspannungen entsprechenden Kennlinien überein und sind nur mit wachsender Anodenspannung zu höheren magnetischen Feldstärken verschoben. Daher kann bei dem Magnetron auch von der Steilheit $S = \left(\frac{\partial J_a}{\partial H}\right)_{E_a}$ gesprochen werden, wobei diese Größe negativ ist. Dem Durchgriff der Dreielektrodenröhre entsprechend kann auch der Durchgriff des Magnetrons definiert werden: $D = \left(\frac{\partial H}{\partial E_a}\right)_{J_a}$. Bei Verwendung des Magnetrons liegt nur darin ein Unterschied, daß die magnetische Steuerung mit einem Leistungsverbrauch verbunden ist; um daher den Einfluß der Dämpfung auf die Frequenz der Stimmgabel zu verringern, muß man von einer Hilfsröhre (II) Gebrauch machen.

1) Jahrb. d. drahtl. Tel. **32**, 116, 1928.

II. Abteilung des Physikalischen Institutes der Karls-Universität, Praha.

(Eingegangen 10. April 1934.)

Ein einfaches Verfahren zur Erzeugung achromatischer Interferenzen mit weißem Licht.

Von E. Rüchardt.

Ein besonders einfaches Hilfsmittel zur Erzeugung optischer Interferenzen ist der Spiegel von Lloyd. Er besteht aus einem Spiegelglasstreifen von einigen cm Breite und etwa 30 cm Länge, der horizontal mit senkrechter spiegelnder Fläche aufgestellt wird (Fig. 1). Als Lichtquelle dient ein beleuchteter vertikaler Spalt S,

Fig. 1.

der etwas hinter dem Spiegelende, nahe vor der spiegelnden Fläche aufgestellt wird. Die Lupe L_2 läßt dann die Interferenzstreifen, die durch die beiden kohärenten Lichtquellen, nämlich den Spalt S und sein Spiegelbild S' erzeugt werden, in der Einstellebene EE erkennen. Die Anordnung ist besonders leicht zu improvisieren und richtig einzustellen. Beim Lloydschen Spiegel liegt übrigens das Zentrum des Streifensystems, der sogenannte achromatische Streifen, nicht in der Spiegelebene, sondern um eine halbe Streifenbreite seitlich verschoben, wegen des Phasensprunges bei der Reflexion. Wood gibt in seinem Buch „Physical Optics" an, wie man mit dieser Anordnung mit weißem Licht ein aus vielen Streifen bestehendes achromatisches Streifensystem erhalten kann. Man muß zu dem Zwecke, statt den beleuchteten Spalt selbst als Lichtquelle zu verwenden, ein kurzes Gitterspektrum, dessen blaues Ende näher an der Spiegelfläche liegt als das rote, bei S erzeugen. Im Licht der verschiedenen Wellenlängen erscheinen dann die Abstände der Spaltbilder von den zugehörigen Spiegelbildern von EE aus gesehen unter verschiedenen Winkeln φ, die um so kleiner sind, je kleiner λ ist. Da das Gitterspektrum ein normales ist, läßt sich die für die

Achromasie der Streifen notwendige Bedingung, daß $\frac{\lambda}{\varphi}$ für alle λ konstant ist, unschwer erfüllen. Ein etwas weniger vollkommen achromatisches Streifensystem erhält man aber auch, wenn das Spektrum mit einem Prisma erzeugt wird. Bei der Wiederholung dieser Versuche zu Vorlesungszwecken bin ich auf ein noch einfacheres Verfahren zur Herstellung achromatischer Streifen mit dieser Anordnung gestoßen, das mir lehrreich zu sein scheint.

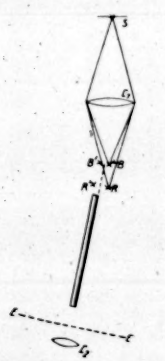


Fig. 2.

Fig. 3.

Man erzeugt mit einer chromatisch nicht korrigierten Linse L_1 ein Bild des beleuchteten Spaltes S (Fig. 2). Es entsteht dann, wie wir kurz sagen können, ein „blaues" Bild bei B und ein „rotes" bei R. Man kann dann leicht eine Stellung des Spiegels finden, bei der zahlreiche scharfe, nahezu achromatische Interferenzstreifen sichtbar werden. Wie das zustande kommt, ist aus Fig. 2 ohne weiteres ersichtlich. Für Bild und Spiegelbild von B bzw. R muß wieder von der Einstellebene der Lupe aus gesehen die Bedingung $\frac{\lambda}{\varphi} = \text{const.}$ erfüllt sein. Auch hier wird natürlich die Achromasie der Streifen keine ganz vollständige sein, für das Auge ist das aber nur wenig bemerkbar. Macht man die Richtung der Spiegelebene z. B. nahezu parallel zum Achsenstrahl SR, wie in Fig. 3, so treten wieder gefärbte Interferenzstreifen auf, weil nun Bild und Spiegelbild für alle Wellenlängen praktisch unter dem gleichen Winkel erscheinen, so, daß das Streifensystem für das kurzwellige Licht enger ist als für das langwellige. Man kann aber auch die Spiegelstellung so schräg gegen SR wählen, daß das rote Streifensystem enger wird als das blaue, was mit Hilfe von Lichtfiltern erkannt wird. Auch dann sind natürlich die Interferenzstreifen nicht achromatisch. Es ist lehrreich, durch einen schmalen Schirm, z. B. einen vertikalen Draht, irgendwo zwischen B und R eine Ausblendung im mittleren Teil des Strahlenbündels vorzunehmen. Das Gesichtsfeld erscheint dann gleichmäßig farbig und die Streifenabstände sind, unabhängig von der Farbe, praktisch immer die gleichen, wenn auf Achromasie eingestellt war. Natürlich handelt es sich hierbei um Mischfarben, und man kann durch kleine Verschiebungen des ausblendenden Drahtes beliebige Färbungen von Violett bis Rot erzeugen.

Daß die hier gegebene Erklärung für das Zustandekommen der achromatischen Streifen richtig ist, ergibt sich auch daraus, daß weder bei der Verwendung einer achromatischen Linse noch bei Verwendung des Spaltes selbst als Lichtquelle achromatische Streifen zu erhalten sind.

Physikalisches Institut der Universität München.

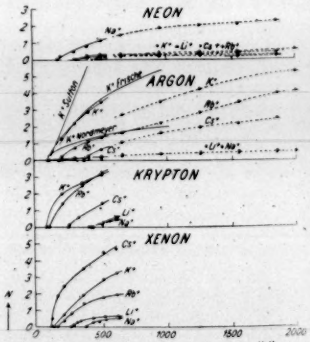
(Eingegangen 4. Mai 1934.)

Berichtigung

zum zusammenfassenden Bericht von Otto Beeck aus Physik. Zeitschr. **35**, 36—52, 1934.

Durch ein Versehen sind die bei der Korrektur angegebenen Umänderungen der Fig. 6, 7 und 19 nicht zur Ausführung gelangt.

Auf S. 41, Fig. 6 und 7 sind die Radiensummen am Rande nicht angegeben worden (vergleiche daher die Originalarbeit, Ann. Phys. (4), **87**, 1, 1928).



Die Ionisierungsfunktion der Edelgase durch Alkali-Ionen.

— ○ — ○ — Beeck. -- ○ -- ○ -- Mouzon.

Auf S. 47 ist Fig. 19 durch die obenstehende neue Figur zu ersetzen (aus Ann. d. Phys. (5), **18**, 415, 1933).

BESPRECHUNGEN.

A. Busemann, Der Wärme- und Stoffaustausch, dargestellt im Mollierschen Zustandsdiagramm für Zweistoffgemische. Gr.-8°, 75 S. Mit 51 Abb. Berlin 1933. J. Springer. RM 6.—.

Die verwickelten Vorgänge des Wärme- und Stoffaustausches lassen sich, wie der Verfasser in dem vorliegenden Büchlein zeigt, anschaulich behandeln, wenn man sie in einem Mollierschen Zustandsdiagramm für Zweistoffgemische darstellt. Für einfache Stoffe ergeben sich die Austauschvorgänge als Spezialfälle dieser allgemeineren Ergebnisse. Nach Mollier ist es vorteilhaft, nicht die treibenden Kräfte des Austausches (Temperaturdifferenzen, Partialdruckdifferenzen), sondern vielmehr die angetriebenen Größen (Wärmemengen, Stoffkomponenten) zu Koordinaten eines Diagramms zu machen.

Nach einer allgemeinen anschaulichen Erläuterung des Mollierschen Diagramms und nach Ableitung allgemeiner Ergebnisse folgt deren Anwendung auf den einfach zu behandelnden turbulenten Austausch, wobei der Verfasser ein einfaches Austauschmodell zugrunde legt, das die Wirkung des Austausches nicht beeinflussen soll. Die Behandlung des laminaren Austausches wird allerdings in dieser Darstellung etwas erschwert, auch hier wird das allgemeine Schema entwickelt. Schließlich werden die allgemeinen Resultate auf spezielle Fälle angewandt, von denen besonders die turbulente Wärmeübertragung zwischen einem einfachen Stoff, bzw. einem Gemisch und einer festen Wand, der Austausch zwischen feuchter Luft und Wasser und die Behandlung des Kühlturmvorganges erwähnt seien.

Das Büchlein, das auf leider sehr knappem Raum eine Menge Interessantes enthält, wird sicher jedem, der sich mit den Fragen des Austausches befaßt, eine Fülle neuer Anregungen geben können; es kann vielleicht berufen sein, der Erforschung der Austauschvorgänge neue Wege zu weisen.

A. Naumann.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von R. J. Meyer und E. Pietsch, System-Nummer 59: Eisen, Teil A: Das elementare Eisen, Lieferung 5. Gr.-8°. XIV und 319 S. Mit 212 Figuren. 8. Auflage. Berlin 1933. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 50.—, subskr. RM 43.50.

Diese Lieferung, für die Prof. Durrer (Berlin-Charlottenburg) als Verfasser zeichnet, führt die „Gewinnung des technischen Eisens" zum Abschluß. Wie schon früher erwähnt, wurde wegen der großen kulturgeschichtlichen Bedeutung des Eisens hier der technologischen Seite ein wesentlich höherer Umfang gewährt als bei anderen Elementen. Der vorliegende Teilband enthält zunächst ein hochinteressantes Kapitel „Allgemeine physikalisch-chemische Grundlagen der Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen" (110 Seiten), in dem die in Frage kommenden binären und ternären Zweiphasengleichgewichte auf Grund von technischen und Laboratoriumsmessungen behandelt werden. Die Darstellung führt zwar zu dem Schluß: „Die ... Erforschung ... ist noch nicht so weit entwickelt, daß das Gleichgewicht einer praktischen Schmelze rechnerisch erfaßt werden kann", aber zweifellos ist hier ein sehr ernster Auftrieb zu dieser Erforschung geliefert worden. Die folgenden 77 Seiten gelten der „Eisen- und Stahlgießerei", insbesondere der Schmelze im Kuppel-, Siemens-Martinofen usw. Naturgemäß steht hier wieder mehr die technische Seite im Vordergrund. Die Literaturzusammenstellungen sind reich und wohlangeordnet. Der Rest enthält die Ferrolegierungen wie Ferrosilizium, Ferromangan u. dgl., aber auch eisenfreie Elektrolegierungen, soweit sie den Eisenhüttenmann (an den sich dieser Band ja neben dem Chemiker wendet) angehen. Ein Anhang mit Ergänzungen bringt auch die in den letzten Jahren schon erschienenen Teile des „Eisens" auf den Literaturstand vom August 1933. Die Ausstattung mit Diagrammen ist sehr reichlich, was bei der vorliegenden halb technischen, halb physikalisch-chemischen Materie besonders nützlich und begrüßenswert ist. Es sei erwähnt, daß die „Eisenhüttenkunde" auch als selbständiges Werk käuflich ist.

G.-M. Schwab.

W. R. Hamiltons Abhandlungen zur Strahlenoptik, übersetzt und mit Anmerkungen hrsg. von Georg Prange. 429 Seiten. Leipzig 1933. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Geb. RM 26.—.

Jedermann lernt in der Optik, daß das von Bruns sog. Eikonal, die für ein optisches System charakteristische Lichtwegfunktion, schon Hamilton bekannt gewesen sei; dem rechnenden Physiker ist auch die Hamilton-Jakobische Integrationsmethode aus der Mechanik wohlvertraut, und es ist, mindestens seit Entwicklung der Wellenmechanik, allerseits bekannt, in wie engem Zusammenhange Strahlen- und Wellenoptik bei Hamilton gestanden haben. Die Originalabhandlungen des großen Iren dürften aber den wenigsten Physikern vor Augen gekommen sein, denn sie stehen in den Transactions der R. Irish Academy und sind, wie man erfährt, auf dem Kontinent nur an wenigen Stellen vorhanden. Obwohl neuerdings die mathematischen Arbeiten Hamiltons in einer Sonderausgabe zu erscheinen beginnen, hat der Hannoveraner Mathematiker G. Prange, der die Arbeiten zur Strahlenoptik schon zu Anfang des Krieges übersetzt hatte, besonders auf Betreiben und mit Unterstützung der Firma Carl Zeiß die Herausgabe des deutschen Textes folgen lassen. Er enthält als Hauptstück eine Theorie der Strahlensysteme in zwei Teilen, der Systeme reflektierter und gebrochener Strahlen, worin unter Einführung der „charakteristischen Funktion" die differentialgeometrischen Eigenschaften der dadurch gegebenen Gesamtheiten ganz allgemein behandelt werden. In einem ersten Nachtrage folgt die Einführung des Winkeleikonals; ein zweiter ist der Aufstellung und Integration – zunächst für geradlinige Strahlen- der Differentialgleichung für

die charakteristische Funktion, eben der „Hamiltonschen Partiellen", gewidmet; der umfangreiche dritte bringt dann mit der Ausdehnung auf krummlinige Strahlen die für die spätere Entwicklung entscheidenden Gesichtspunkte und die berühmte theoretische Entdeckung der konischen Refraktion. Daran schließen sich einige damit im Zusammenhange stehende kleinere Mitteilungen.

Das Hauptinteresse an der Neuherausgabe des Werkes hat natürlich die mathematische Optik, da die von Hamilton mit Hinblick auf die Praxis entwickelten Gedanken noch lange nicht ausgeschöpft sein dürften. Der reine Physiker wird heute, da die von Hamilton durch seine Verschmelzung von Newtons Emissions- und Huyghens' Wellentheorie angebahnte Verbindung von Strahlenoptik und Mechanik nicht nur vollendet, sondern durch Ausbildung der Wellenmechanik schon weit überboten ist, durch das rein mathematische Werk kaum mehr zu neuen Naturerkenntnissen geführt werden, und da auch die für die Mechanik wichtigen Integrationsmethoden bekanntgeworden und weiterentwickelt sind, ist es für die Physik nicht mehr geradezu aktuell. Die Methoden der alten Meister übertreffen aber oft, der Quelle nah, an Zauberkraft das inzwischen breiter gewordene Gewässer, und so werden gewiß noch Entdeckungen darin zu machen sein, nachdem es soviel leichter geworden ist, danach zu suchen. — Prange hat auf Einführung der Vektorschreibweise u. dgl. verzichtet — die Formeln wirken auch ohnedies nicht veraltet — und dafür, wo es nötig war, Ergänzungen und moderne Fassungen in einem sehr nützlichen, für sich gehefteten Anhange hinzugefügt. Bemerkenswert ist darin besonders ein Aufsatz über „Die Problemkreise in den Arbeiten W. R. Hamiltons zur Strahlenoptik", in dem die bei ihrem Urheber zeitlich nacheinander entwickelten Ideen in ihrem inneren Zusammenhange geordnet dargestellt werden. Nachdem schon der Autor das Zurechtfinden in seinem Werke auf jede Weise erleichtert hat, geschieht hiermit ein Übriges. Druck, Papier, Figuren usw. lassen nichts vermissen. Wessel.

L. B. Loeb u. A. S. Adams, The development of physical thought, a survey course of modern physics. Gr.-8°. XIV und 648 S. Mit 120 Figuren. New York, J. Wiley u. Sons, London, Chapman and Hall. 1933. Geb. 23 sh.

Das Werk ist die — von Adams mitbearbeitete — Buchausgabe einer dreistündigen Semestervorlesung Loebs an der Universität von Kalifornien vor Hörern aller Fakultäten, an welche sich noch ein Kursus für Fortgeschrittene anschließen konnte.

Das Ziel, ein umfassendes Bild der modernen Physik zu vermitteln, war weder durch eine lockere Aneinanderreihung reizvoller Versuche noch durch einen streng wissenschaftlichen systematischen Lehrgang zu verwirklichen. Der Verfasser wählte daher den Weg, der bereits von Mach in seiner klassischen „Geschichte der Mechanik in ihrer Entwicklung" beschritten war und den er treffend durch den Titel „Die Entfaltung des physikalischen Denkens" kennzeichnet.

Das Buch soll den interessierten Laien gründlich bilden und erreicht diesen Vorsatz im Historischen und Sachlichen geschickt und geschmackvoll. Vor allem läßt es den Leser immer wieder — mit den einfachsten Mitteln — erkennen, wie im Quantitativen erst die physikalische Forschung ihre Genugtuung findet und gibt eine Reihe ansprechender origineller Ableitungen.

Im Historischen macht es keinen Anspruch darauf, Ergebnisse eigener Untersuchungen zu bringen, bekennt sich vielmehr zur grundsätzlichen Abhängigkeit von Hoppes „bewundernswerter" Geschichte der Physik — ohne ihr allerdings überall zu folgen, so z. B. im Fall der Entwicklung der Luftpumpe, wo — zu Unrecht — Boyle gegen Guericke ausgespielt wird.

Manches ist, ausgesprochen amerikanisch, auf eine sehr einfache Formel gebracht, etwa, wenn von den Römern kurzweg gesagt wird: Sie waren der Physik nicht feindlich, aber sie hatten keine Zeit für sie! In den erkenntnistheoretischen Bemerkungen läßt das Buch zumindest den deutschen Leser unbefriedigt. — Im sachlich-physikalischen führt es erfreulich tief und weit und erfüllt, ja übertrifft die Erwartungen, die man hegen darf.

NB. Der Satz auf S. 137 über die neueste Entwicklung der Feldtheorie bedarf der Richtigstellung. Paul Hahn.

K. Sautner, Beitrag zur Kenntnis des Systems Kupfer-Silizium. Folge 9 von Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Hrsg. von Dr.-Ing. Maximilian Frh. v. Schwarz. Gr. 15,5 × 23 cm. 31 S. Mit 25 Figuren. München und Leipzig 1933. F. u. J. Voglrieder. RM 3.—.

Die Konstitution des Systems Kupfer-Silizium wurde im Bereich von 0—14 Proz. Silizium mit Hilfe thermischer, mikroskopischer (auch im polarisierten Licht) und vor allem röntgenographischer Untersuchungen überprüft. Es wurden sechs intermediäre Phasen veränderlicher Zusammensetzung festgestellt; ihre Kristallstruktur wurde bestimmt und ihre Existenzgebiete wurden annähernd festgelegt. Das vom Verfasser entworfene Zustandsdiagramm weicht in wesentlichen Punkten erheblich von dem Befund früherer Arbeiten ab und steht hinsichtlich der Kristallisationsvorgänge zwischen 5 und 8 Proz. *Si* im Widerspruch zu der Phasenregel. Eine Nachprüfung einzelner Ergebnisse scheint geboten. M. Hansen.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Franz Krauss zum ord. Professor der Mathematik ebenda.

Gestorben: Der Physiker Karl v. Wesendonck (ein Schüler von Helmholtz und Sohn der Mathilde v. Wesendonck) in Lugano, der Privatdozent für Luftfahrt an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Martin Schrenk (durch Unglücksfall).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.